

***Fluoraryl- λ^3 -Iodane Ar_fIX_2 ($X = F, CN$),
deren N -Basenaddukte und Iodoniumderivate***

Dem Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

eingereichte Dissertation

von

Markus Egon Hirschberg

aus Duisburg

Referent:	Prof. Dr. H.-J. Frohn
Korreferent:	Prof. Dr. M. Epple
Vorsitzender:	Prof. Dr. A. Schönbacher
Tag der Einreichung:	25.08.2009
Tag der mündlichen Prüfung:	10.02.2010

Die experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit
von Januar 2006 bis Dezember 2008
unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn
im Fach Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie
am Campus Duisburg der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst habe. Die verwendeten Quellen sowie die verwendeten Hilfsmittel sind vollständig angegeben. Die Arbeit wurde in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht.

Duisburg, den _____ Unterschrift _____

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn für die sehr interessante Themenstellung dieser Arbeit. Für die wissenschaftliche und finanzielle Unterstützung möchte ich Herrn Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn und Herrn Dr. Nikolai Ignat'ev (Fa. Merck KGaA) danken.

Herrn Prof. Dr. Epple danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Der ganzen Arbeitsgruppe danke ich für das angenehme Arbeitsklima.

Besonders möchte ich mich bei Dr. Karsten Koppe, Dipl.-Chem. Vural Bilir, Dipl.-Chem. André Wenda, Dr. Dietmar Jansen, Beate Römer (NMR-Spektroskopie) und Dipl.-Ing. Burkhard Hansen bedanken.

Für Röntgenstrukturanalysen danke ich Herrn Dr. Flörke, Herrn Dipl.-Ing. Bläser und Herrn Professor Dr. Boese.

Für die Durchführung von Gaussian-Rechnungen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Westphal.

Obwohl er sich nicht in Worte fassen lässt, möchte ich meiner Frau Jasmin den herzlichsten Dank aussprechen für ihre Unterstützung, Ermutigung, viele zeitliche Entbehrungen und den Antrieb in schweren Zeiten. Ihr ist diese Arbeit gewidmet.

Du bist am Ende - was du bist.

Setz dir Perücken auf von Millionen Locken,

Setz deinen Fuß auf ellenhohe Socken,

Du bleibst doch immer, was du bist.

(J.W. v. Goethe, Faust I)

Inhaltsverzeichnis

I.	<i>Einleitung</i>	1
1.0	Vorwort	1
1.1	Iodtrifluorid, die anorganische Stammverbindung.....	1
1.2	Polyvalente Iod(III)verbindungen: Nomenklatur, Struktur- und Bindungsverhältnisse	3
1.3	Organoiod(III)verbindungen, insbesondere Iodoniumverbindungen.....	5
1.4	Pentafluorphenylioddifluorid	7
1.4.1	Synthese und Eigenschaften.....	7
1.4.2	Bekannte Reaktivitäten von Pentafluorphenylioddifluorid.....	9
1.5	Iod(III)cyanide	11
1.6	Organoiod(III)-N-Basenaddukte	14
II.	<i>Aufgabenstellung</i>	15
III.	<i>Diskussion</i>	17
3.1	Mono- und Perfluoraryliod(III)cyanide.....	17
3.1.1	Synthesen, thermische Eigenschaften, Reaktivitäten und Molekülstrukturen von $C_6F_5I(CN)_2$ und $x-FC_6H_4I(CN)_2$ ($x = 2, 3, 4$).....	17
3.1.2	Synthesen, thermische Eigenschaften, Molekülstruktur und Reaktivitäten von $C_6F_5I(CN)F$ und $x-FC_6H_4I(CN)F$ ($x = 2, 4$)	26
3.1.3	Multikern-magnetische Resonanz- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an Mono- und Perfluoraryliod(III)cyaniden.....	32
3.2	Mono- und Perfluoraryliod(III)difluorid-N-Basenaddukte	38
3.2.1	Synthesen, Eigenschaften und Strukturen von N-Basenaddukten der Moleküle $C_6F_5IF_2$ und $x-FC_6H_4IF_2$ ($x = 2, 3, 4$).....	38
3.2.2	Multikern-magnetische Resonanz- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an Fluoraryliod(III)-N-Basenaddukten	48
3.3	Synthese von $ArAr'IX$ - und Di(aryl)iodoniumverbindungen ausgehend von $[ArAr'I][Y]$ - und $ArIX_2$ -Verbindungen	56
3.3.1	Fluoridsubstitution an $(C_6F_5)_2IF$ mit den Lewis-Säuren $(CH_3)_3SiCN$ und $(CH_3)_3SiNCS$	56
3.3.2	Anionenmetathese bei $[ArAr'I][Y]$ -Verbindungen.....	60

3.3.2.1	Di(aryl)iodoniumbis(trifluormethyl)amide als Beispiele für Iodoniumsalze mit kinetisch labilem Anion	60
3.3.2.2	Darstellung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ durch Metathese von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$	63
3.3.3	Darstellung von Aryliodoniumsalzen durch Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit Lewis-sauren Organosilan- und Phosphoran-Verbindungen	66
IV.	<i>Experimenteller Teil</i>	71
4.1	Vorbemerkungen zu den experimentellen Arbeiten	71
4.1.1	Arbeitsmethoden und Ausgangsverbindungen	71
4.1.2	Spektroskopische und physikalische Mess- und Analysenmethoden	97
4.1.2.1	Multikern-magnetische Resonanzspektroskopie	97
4.1.2.2	Raman-Spektroskopie	98
4.1.2.3	Thermoanalytische Messmethoden	99
4.1.2.4	Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse	99
4.2	Darstellung und Reaktionen von Fluoraryliod(III)cyaniden	101
4.2.1	Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$	101
4.2.2	Darstellung von Monofluorphenyliod(III)dicyaniden und Reaktivitäten von $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$	103
4.2.2.1	Darstellung von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ aus $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ($x = 2, 3, 4$) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	103
4.2.2.2	Darstellung von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ aus $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ ($x = 3, 4$) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	106
4.2.2.3	Darstellung von $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ aus $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	106
4.2.2.4	Darstellung von $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ aus $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IO}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	107
4.2.2.5	Umsetzung von $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ mit BF_3 zu $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3]$	107
4.2.2.6	Hydrolyse von $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ in CH_2Cl_2	108
4.2.2.7	Thermolyse von $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ und qualitativer Nachweis von $(\text{CN})_2$ mit Oxin	109
4.2.3	F/CN-Substitution an $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	109
4.2.4	Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$	110
4.2.5	Reaktivitäten von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$	112
4.2.5.1	Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	112
4.2.5.2	Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	113

4.2.5.3	Darstellung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$	114
4.2.5.4	Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit AsF_5	115
4.2.5.5	Versuch der Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$	116
4.2.5.6	Versuch der Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	117
4.2.5.7	Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$	118
4.2.5.8	Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$	119
4.2.6	Darstellung von Monofluorphenyliod(III)cyanidfluoriden.....	119
4.2.6.1	Darstellung von $2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$	119
4.2.6.2	Darstellung von $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$	120
4.3	Darstellung von Fluoraryliod(III)difluorid-N-Basenaddukten.....	122
4.3.1	Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	122
4.3.2	Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	123
4.3.3	Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	125
4.3.4	Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	126
4.3.5	1:1-Koordination von Pyridin an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$	128
4.3.6	2:1-Koordination von Pyridin an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$	128
4.3.7	1:1-Koordination von 2-Picolin an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$	129
4.3.8	2:1-Koordination von 2-Picolin an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$	129
4.3.9	1:1-Koordination von 2,6-Lutidin an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$	130
4.3.10	Darstellung von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ($x = 2, 3, 4$).....	130
4.4	Synthese von $\text{ArAr}'\text{IX}$ - und Di(aryl)iodoniumverbindungen.....	135
4.4.1	Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$	135
4.4.1.1	Versuch der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICl}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	135
4.4.1.2	Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$ aus $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	135
4.4.2	Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$	136
4.4.3	Darstellung von Di(aryl)iodoniumbis(trifluormethyl)amiden.....	137
4.4.3.1	Darstellung von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$	137
4.4.3.2	Darstellung von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$	140
4.4.3.3	Metatheseversuch von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ mit $\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$	142
4.4.4	Darstellung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$	143
4.5	Zu Umsetzungen von Ar_fIF_2 mit Organosilan- und Phosphoranverbindungen.....	146
4.5.1	Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	146
4.5.2	Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$	146
4.5.3	Darstellung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$	147

4.5.4	Versuch der Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	148
4.5.5	Darstellung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$	149
4.5.6	Darstellung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$	150
4.5.7	Versuch der Umsetzung von 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	151
4.5.8	Darstellung von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$	152
V.	<i>Zusammenfassung</i>	154
VI.	<i>Literaturverzeichnis</i>	157
VII.	<i>Anhang</i>	164
7.1	NMR-spektroskopische Vergleichsdaten	164
7.2	Molekülstrukturdaten	166
7.3	Geometrische Parameter und Partialladungen (NBO) bei $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}^{\text{III}}$ - Verbindungen und verwandten I^{III} -Verbindungen	169
7.4	Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole	170
7.5	Curriculum Vitae	172

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Reaktivitätsschema für die anorganische Stammverbindung IF_3	2
Abbildung 2:	Die N-X-L-Kurznotation nach Arduengo, der Name und die VSEPR- Notation für hypervalente und Oktettverbindungen.....	3
Abbildung 3:	MO-Schema einer Dreizentren-Vierelektronenbindung.....	5
Abbildung 4:	Vereinfachtes Reaktionsschema zur Reaktion von Fluorarylioddifluoriden mit der Lewis-Säure Trimethylsilylcyanid.....	18
Abbildung 5:	Thermische Zersetzung bei Fluorarylioddicyaniden.....	19
Abbildung 6:	Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$	22
Abbildung 7:	Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$	23
Abbildung 8:	Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$	24
Abbildung 9:	Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	25
Abbildung 10:	Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$	27
Abbildung 11:	Übersicht über die N-Basen, die zur Adduktbildung mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ und $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ($x = 2, 3, 4$) eingesetzt wurden.....	38
Abbildung 12:	Molekülstruktur und Nummerierungsschema bei $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	41
Abbildung 13:	Molekülstruktur und Nummerierungsschema bei $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	44
Abbildung 14:	Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema des N-Basenaddukts $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	46
Abbildung 15:	Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema des $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ -Dimers in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	47
Abbildung 16:	Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3] \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	65
Abbildung 17:	Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$	68
Abbildung 18:	Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$	69

Abbildung 19: Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei [C ₆ F ₅ (C ₆ H ₅)I][PF ₆].	70
--	----

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}^{\text{III}}$ -Verbindungen und verwandten Iodverbindungen.	34
Tabelle 2:	^{13}C -NMR-Verschiebungswerte von $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}^{\text{III}}$ -Verbindungen und verwandten Iodverbindungen.	35
Tabelle 3:	Raman-spektroskopische Daten von <i>ipso</i> -C-I-, I-CN- und I-F-Valenzschwingungen bei Fluoraryl iodcyaniden und den entsprechenden Fluoriodbenzenen.	37
Tabelle 4:	Thermische Stabilitäten von ausgewählten N-Basenaddukten, ihren unkoordinierten I^{III} -Verbindungen und verwandten I^{III} -Verbindungen.	40
Tabelle 5:	Berechnete geometrische Parameter und natürliche Atomladungen (NBO-Analyse) von Ar_fIX_2 -N-Basenaddukten.	42
Tabelle 6:	^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von ausgewählten Fluoraryl-N-Basenaddukten, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$, $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ($x = 2, 3, 4$) und $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ in CH_2Cl_2 , CH_3CN und <i>n</i> -Hexan.	50
Tabelle 7:	^{13}C -NMR-Verschiebungswerte von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ in CH_2Cl_2	51
Tabelle 8:	^1H -NMR-Verschiebungswerte von ausgewählten $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ - und $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ -N-Basenaddukten, von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$, $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($x = 2, 3, 4$) und N-Basen in CH_2Cl_2 , CDCl_3 und CH_3CN bei $24\text{ }^\circ\text{C}$	52
Tabelle 9:	Raman-spektroskopische Daten der <i>ipso</i> -C-I und symmetrischen IX_2 -Valenzschwingung der N-Basen-koordinierten und unkoordinierten Fluoraryl ioddifluoride sowie von IF_3 und $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($x = 2, 3, 4$).	54
Tabelle 10:	^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$ in CH_2Cl_2 und CH_3CN	56
Tabelle 11:	^{19}F -NMR-Verschiebungswerte für die $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}$ -Fragmente in $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{INCS}$ oder $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ISCN}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICl}$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ in CH_2Cl_2 und CH_3CN	58
Tabelle 12:	^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ in CH_2Cl_2 , CH_3CN und D_2O	63
Tabelle 13:	^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von Ar_fI , $\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ und $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CF}_3)_2$	164
Tabelle 14:	^1H -NMR-Verschiebungswerte von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($x = 2, 3, 4$) und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	164

Tabelle 15:	^{13}C -NMR-Verschiebungswerte von x- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ (x = 2, 3, 4), $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ und $\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ 165
Tabelle 16	Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$, 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$, 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ und 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$ 166
Tabelle 17	Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ und 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ 167
Tabelle 18	Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]$ $[\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3] \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$, $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$ 168
Tabelle 19	Geometrische Parameter und Partialladungen (NBO) von $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}^{\text{III}}$ -Verbindungen und verwandten I^{III} -Verbindungen. 169

I. *Einleitung*

1.0 Vorwort

Die Einleitung in die Iod(III)-Chemie beginnt mit der anorganischen Stammverbindung IF₃ und führt hin zu den davon abgeleiteten Organoiod(III)verbindungen. Insbesondere wird auf die für diese Arbeit wichtige und häufig verwendete Fluorarylod(III)ausgangsverbindung Pentafluorphenylioddifluorid eingegangen. Anschließend wird der Kenntnisstand über Iod(III)cyanidverbindungen und Organoiod(III)-N-Basenaddukte zusammengefasst. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, neue Fluorarylod(III)cyanide und davon sich ableitende Iodoniumverbindungen sowie Fluorarylod(III)-N-Basenaddukte zugänglich zu machen, zu charakterisieren und Einblick in ihre Reaktivität zu erhalten.

1.1 Iodtrifluorid, die anorganische Stammverbindung

Iod reagiert mit elementarem Fluor in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und den Reaktionsbedingungen zu vier binären Neutralverbindungen, nämlich zu IF^[1], IF₃^[1], IF₅^[2] und IF₇^[3]. Während IF₇ eine pentagonal-bipyramidale Struktur mit D_{5h}-Symmetrie aufweist, ist IF₅, mit einer C_{4v}-Symmetrie, quadratisch pyramidal aufgebaut. Das Iodatome in IF₅ liegt unterhalb der Basisfläche. Zitronenfarbendes IF₃ ist mit einer Disproportionierungstemperatur von -28 °C^[4] das thermisch instabilste Iodfluorid.^[4]



Alle Iodfluoride können i. Allg. bei unterschiedlichen Temperaturen aus den Elementen dargestellt werden. Die Angabe ¹⁹F-NMR-spektroskopischer Daten von IF₃ beschränkt sich nur auf wenige Literaturstellen, da diese Verbindung entweder schlecht löslich ist oder meist

mit dem Lösemittel reagiert.^[5, 6] Zunächst waren Strukturinformationen auf schwingungsspektroskopische Untersuchungen begrenzt.^[7]

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten im Arbeitskreis Seppelt durch Zugabe von geringen Mengen an Wasser zu einer IF_3/aHF -Suspension erhalten werden.^[8]

Generell ist IF_3 , wie alle anderen Halogenfluoride, hydrolyseempfindlich.^[7] Die Oxidationswirkung nimmt von IF zu IF_7 , also mit steigendem Fluorgehalt, zu.^[9]

Im ‚isolierten‘ Molekül IF_3 , das eine C_{2v} -Symmetrie aufweist, besetzen zwei der drei am Iodatom gebundenen Fluoratome die axialen Positionen (I-F_{ax} : 1,983(3) Å), während das dritte Fluoratom ($\text{I-F}_{\text{äq}}$: 1,872(4) Å) in der äquatorialen Ebene liegt. In der Molekülstruktur führen zwei weitere intermolekulare Fluorkontakte ($\text{I}\cdots\text{F}$: 2,769(3) Å) zu einer pentagonal planaren Umgebung am Iodatom.^[8] Sowohl die Fluoriddonor- als auch die Fluoridakzeptoreigenschaft bedingen eine polymere Struktur im IF_3 -Festkörper.

Amphoterer Charakter von IF_3 (Aufnahme und Abgabe von Fluoridionen) wird beispielsweise bei Reaktionen mit CsF oder AsF_5 beobachtet.^[10]

IF_3 bildet als Lewis-Säure mit ausgewählten N-Basen (Chinolin, Pyridin, Acetonitril, Trimethylamin, Dimethylformamid, 2,2'-Bipyridin, Pyrazin) die entsprechenden 1:1-Addukte und mit Pyridin zusätzlich ein 1:2-Addukt.^[4, 10] Durch Reaktionen mit Organylüberträgern, wie z.B. mit $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, können durch nukleophile Substitution (F/Ar_f) Fluoraryl-iod(III)-derivate dargestellt werden.^[11]

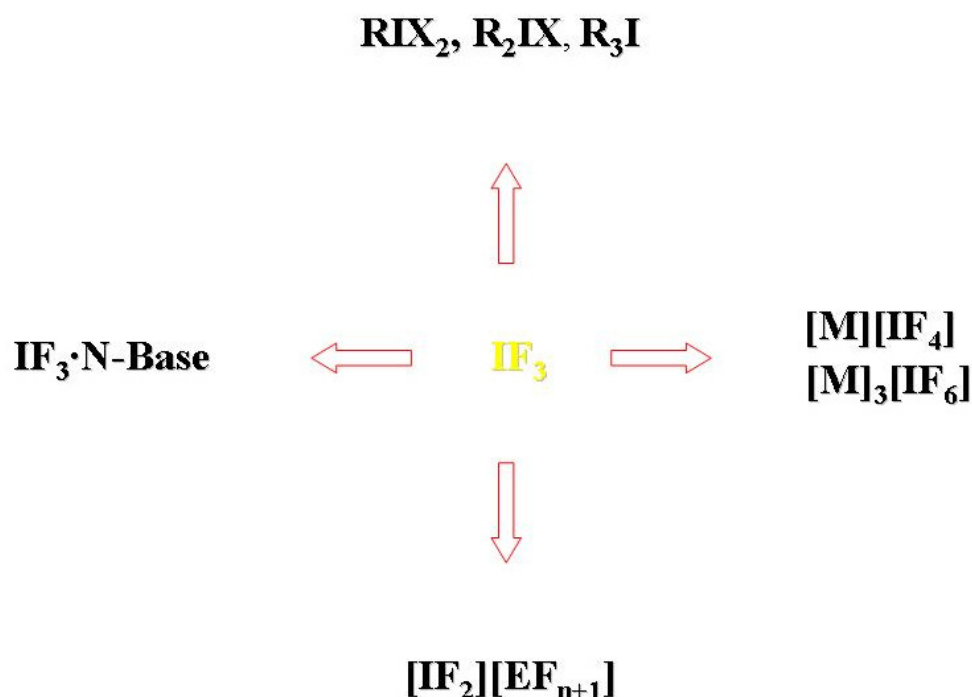


Abbildung 1: Reaktivitätsschema für die anorganische Stammverbindung IF_3 .

E = Nichtmetall, M = Metall, R = organischer Rest

1.2 Polyvalente Iod(III)verbindungen: Nomenklatur, Struktur- und Bindungsverhältnisse

Neben der IUPAC-Empfehlung zur Nomenklatur von polyvalenten Iodverbindungen existieren die ebenso gebräuchlichen Nomenklaturvorschläge von Martin und Arduengo und andere, zusammengefasst von Varvoglis.^[12, 13]

Während z.B. $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ häufig in Anlehnung an die Bezeichnung von Organometall- oder Organometalloidverbindungen als Pentafluorphenylioddifluorid bezeichnet wird, sind auch die IUPAC-Bezeichnungen *Difluor- λ^3 -iodanylpentafluorbenzen* oder *Difluorpentafluorphenyl- λ^3 -iodan* gebräuchlich. Zur Differenzierung von Iod(III)- und Iod(V)-Verbindungen schlug Varvoglis die allgemeine Bezeichnung *Iodan* für Iod(III)verbindungen und *Periodan* für Iod(V)verbindungen vor. Arduengo führte die Kurznotation N-X-L ein. Hierbei entsprechen N der Anzahl der Valenzelektronen am Zentralatom X und L der Ligandenanzahl:

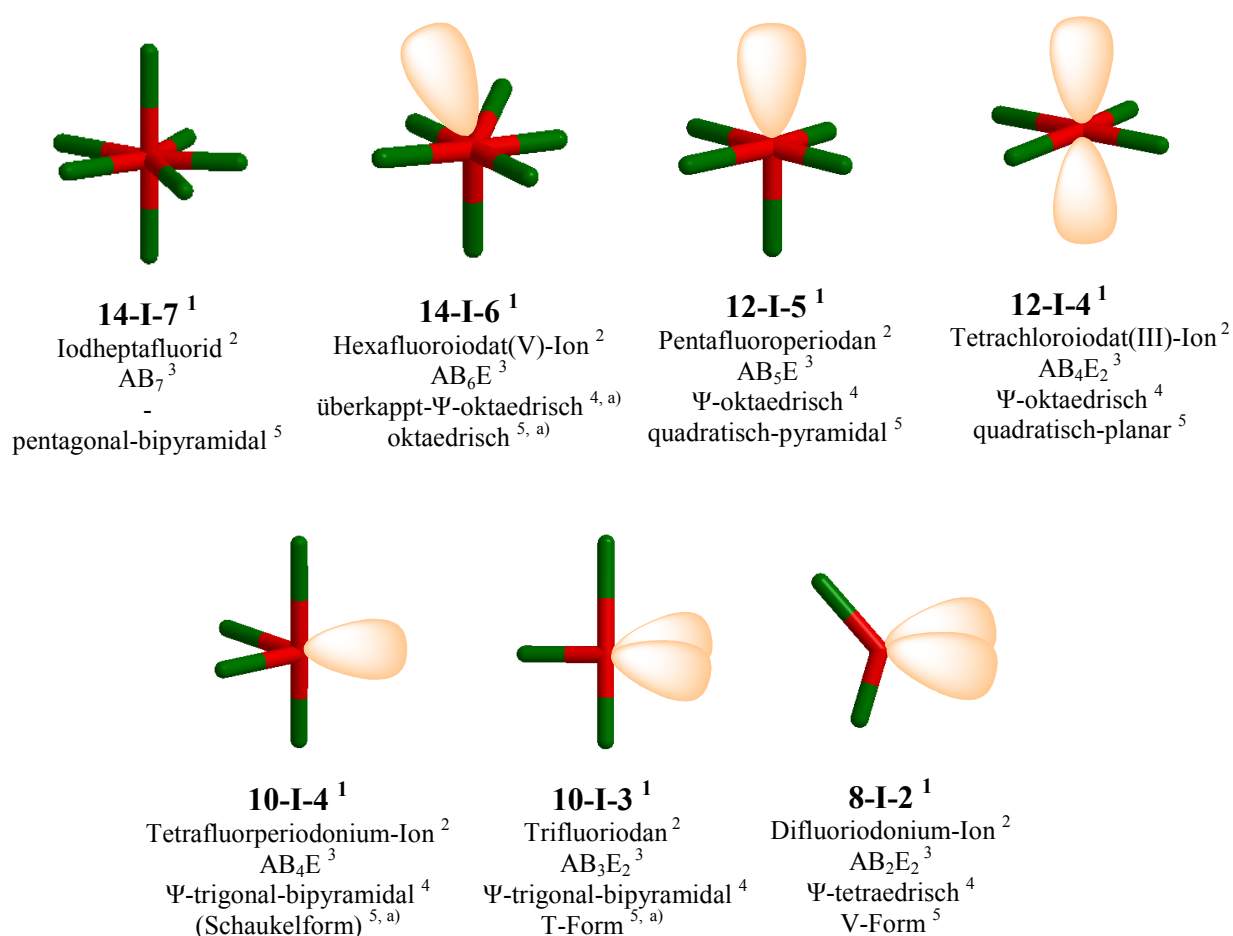


Abbildung 2: Die N-X-L-Kurznotation nach Arduengo, der Name und die VSEPR-Notation für hypervalente und Oktettverbindungen.

¹ Kurznotation nach Arduengo, ² Beispiel, ³ Molekültyp nach VSEPR,

⁴ Geometrie unter Einbezug der bindenden und freien Elektronenpaare,

⁵ Molekülgestalt.

a) verzerrt

Die VSEPR-Theorie nach Nyholm und Gillespie ermöglicht die Beschreibung von Molekülstrukturen polyvalenter Iodverbindungen, macht jedoch keine Aussagen über die vorliegenden Bindungsverhältnisse. Iodane besitzen danach eine T-förmige Molekülgestalt mit einer kolinearen Anordnung der beiden elektronegatивsten Liganden. Unter Berücksichtigung der beiden freien Elektronenpaare ist die Ψ -Geometrie verzerrt trigonal bipyramidal. Zur Charakterisierung der Bindungssituation kann zum einen durch Einbeziehen von d-Orbitalen (sp^3d^3 , sp^3d^2 bzw. sp^3d Hybridorbitale) eine VB-Näherung nach dem Hybridisierungsmodell von Pauling verwendet werden. Jedoch ist die Bedeutung der Beteiligung von d-Orbitalen fraglich.^[14, 15] Ein anderes Konzept, basierend auf der MO-Theorie – das Hypervalenzmodell – beschreibt die Bindungssituation z.B. bei Iodanen unter Beteiligung von Dreizentren-Vierelektronenbindungen. Der Begriff „Hypervalenz“ wurde 1969 von Musher^[16] eingeführt und bezeichnet ursprünglich ein Molekül als hypervalent, bei dem ein Zentralatom der 15. bis 18. Gruppe des Periodensystems beteiligt ist, das mehr bindende Elektronenpaare verwendet als nach der einfachen Valenztheorie (8-n) zu erwarten ist, d.h. es verletzt somit die klassische „Oktettregel“. Die ursprüngliche Definition der Hypervalenz kann heutzutage auf alle Hauptgruppenelemente erweitert werden.^[17]

Dreizentren-Vierelektronenbindungen zeichnen sich durch eine lineare Anordnung aus und zeigen im Vergleich zu einer ‚gewöhnlichen‘ kovalenten Zweizentren-Zweielektronenbindung eine Aufweitung des Oktetts und jeweils Bindungsordnungen < 1 . Nach der MO-Theorie resultiert eine Dreizentren-Vierelektronenbindung aus der Kombination eines doppelt besetzten p-Orbitals des Zentralatoms mit je einem einfach besetzten Atom- bzw. Hybridorbital zweier Liganden. Die somit zur Verfügung stehenden vier Valenzelektronen besetzen zwei der drei Molekülorbitale, das bindende und nichtbindende σ -Orbital.

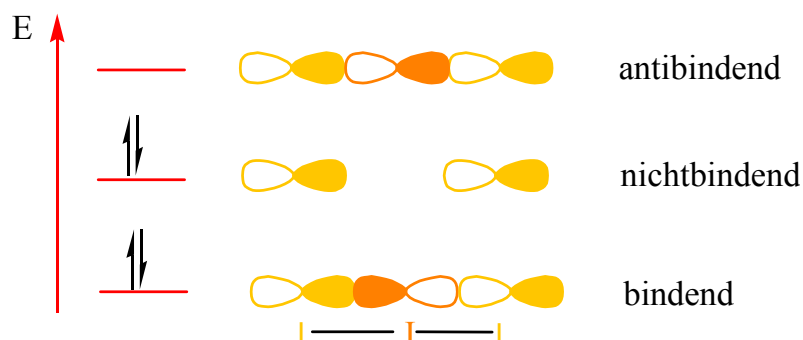


Abbildung 3: MO-Schema einer Dreizentren-Vierelektronenbindung.

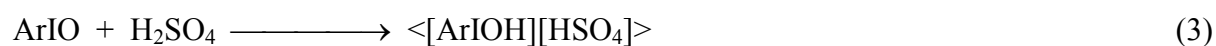
In einer ArIL_2 -Verbindung überlappt somit das doppelt besetzte Iod 5p-Orbital mit jeweils einem einfach besetzten p-Orbital der Liganden (formal zwei Radikale) und bildet eine Dreizentren-Vierelektronenbindung aus. Ein hoher elektrostatischer Bindungsanteil wird durch die partielle Ladungsseparation bewirkt (elektropositives Zentralatom und zwei elektronegative Liganden), so dass das nichtbindende Elektronenpaar in diesem Modell vorwiegend an den beiden Liganden L lokalisiert ist. Fluor als Ligand trägt je eine negative Partialladung von *ca.* $-0,5$ a.u. und das Zentralatom Iod eine positive Partialladung von *ca.* 1 a.u.

Während Iodane eine Zweizentren-Zweielektronenbindung und eine Dreizentren-Vierelektronenbindung besitzen, weisen Periodane eine apikale Zweizentren-Zweielektronenbindung und in der quadratischen Grundfläche zwei senkrecht zueinander orientierte Dreizentren-Vierelektronenbindungen oder – korrekter – eine Fünfelementen-Achtelektronenbindung auf. Die erste hypervalente Organoiodverbindung, Phenylioddichlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}_2$, wurde bereits im Jahre 1886 durch Chlorierung von Iodbenzen synthetisiert.^[18] Aufgrund ihrer Bindungsvielfalt lieferten polyvalente Iodverbindungen geeignete Beispiele zur Anwendung und Überprüfung von Bindungsmodellen.

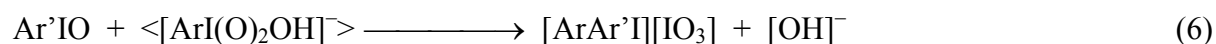
1.3 Organoiod(III)verbindungen, insbesondere Iodoniumverbindungen

Organoiod(III)verbindungen lassen sich vereinfacht in Organoiodkationen $[\text{RR}'\text{I}]^+$ (Elektronenoktett) mit zwei Zweizentren-Zweielektronenbindungen, in R_3I , RIX_2 und RIX_2 mit Elektronendodezett und einer hypervalenten Bindung und in Organoiodatanionen $[\text{RIX}_2\text{Y}]^-$ mit Elektronendodezett und zwei hypervalenten IX_2^- - und RIY -Bindungen bzw. mit einer

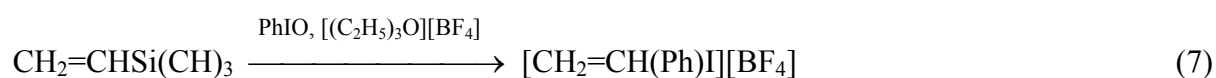
Fünfcentren-Achtelektronenbindung einteilen. Organoiodkationen, nach der N-X-L-Notation mit 8-I-2 zu beschreiben, sind auch unter der Bezeichnung Iodoniumionen bekannt. Bereits 1894 wurde das Phenyl(*p*-iodphenyl)iodoniumion in Form eines Salzes mit verschiedenen Anionen (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^-) synthetisiert.^[19] Die Kationen der Iodoniumsalze, die umfangreichste Substanzklasse der Iod(III)-Chemie, lassen sich aufgliedern in Di(aryl)-, Alkenyl(aryl)-, Alkinyl(aryl)-, Alkyl(aryl)iodoniumverbindungen und in Iodonium-Ylide. Iodoniumionen finden Anwendung z.B. als Reagenzien bzw. Syntheseäquivalente in der modernen organischen Synthese (elektrophile Perfluoralkylierung mit $[\text{Alk}_\text{F}(\text{Aryl})\text{I}]^+$)^[20, 21] oder als Photoinitiatoren in kationischen Polymerisationsprozessen.^[22] Generell zeigen Organoiod(III)verbindungen in ihren chemischen Eigenschaften und Reaktivitäten Ähnlichkeiten zu Hg(II)-, Tl(III)- und Pb(IV)-Verbindungen. Jedoch sind von Organoiod(III)verbindungen keine persistenten toxikologischen und umweltbelastenden Folgen bekannt.^[23, 24] Ein kleiner Ausschnitt aus der Vielzahl an Synthesemöglichkeiten für Iodoniumionen soll das Interesse an dieser Substanzklasse belegen. Der häufig gewählte Syntheseweg zu unsymmetrischen Di(aryl)iodoniumverbindungen verfolgt die säurekatalysierte elektrophile Substitution an aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. bei der Umsetzung von Iodosoverbindungen mit Arenen.^[25]



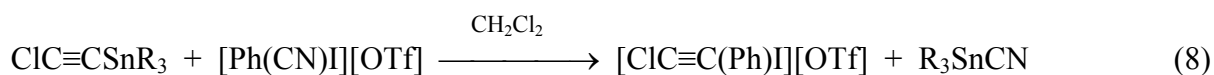
Gemische von Aryliodoxy- und Aryliodosoverbindungen reagieren basenkatalysiert zu Iodoniumiodaten. Durch Metathesereaktionen kann das Anion ausgetauscht werden:^[26, 27]



Durch die Reaktion von silylierten Alkenen mit Iodosylbenzen in Gegenwart von Oxoniumsalzen lassen sich Alkenyliodoniumsalze darstellen.^[28]

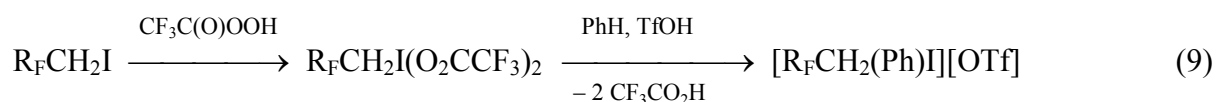


Alkinyl(aryl)iodoniumsalze, wie Ethinyl(phenyl)iodoniumtriflat, sind durch die Reaktion von Silyl- oder Stannylalkinen mit elektrophilen Iodreagenzien erhältlich:^[29, 30]



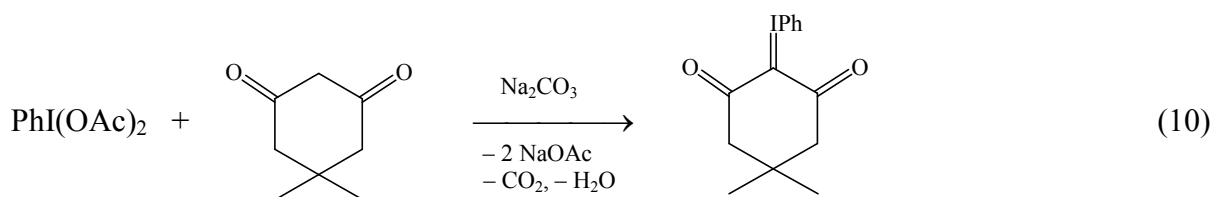
Perfluoralkyl(aryl)iodoniumsalze sind effiziente elektrophile Perfluoralkylierungsmittel.

Die Synthese der verwandten Polyfluoralkylverbindung 1*H*,1*H*-Polyfluoralkyl(phenyl)iodoniumtriflat kann auf folgende Weise erfolgen:^[31]



R_F = Perfluoralkylgruppe

Phenyliodonium-Ylide und Phenyliodonium-Dipolverbindungen sind u.a. als Carben-Vorstufen und für Cycloadditionen geeignet. Sowohl Iod-Kohlenstoff- als auch Iod-Stickstoff-Ylide sind bekannt. Ein einfacher Vertreter ist die Verbindung Phenyliodonium-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexylid:^[32]



1.4 Pentafluorphenylioddifluorid

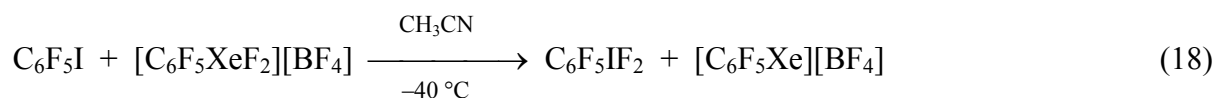
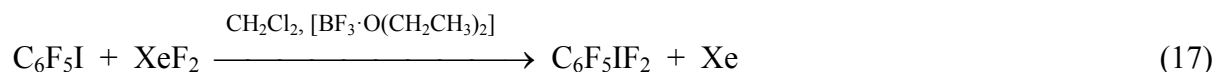
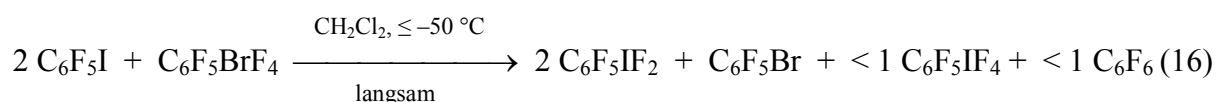
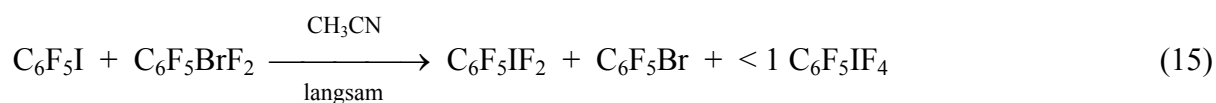
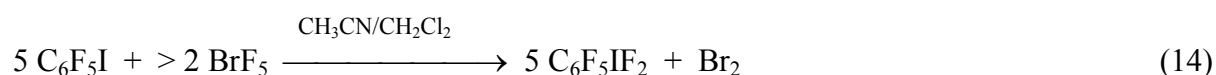
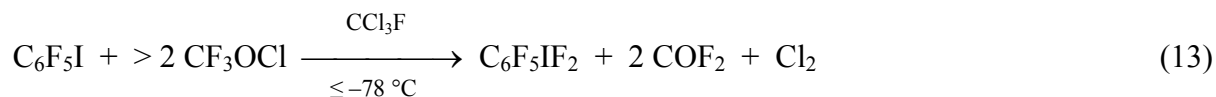
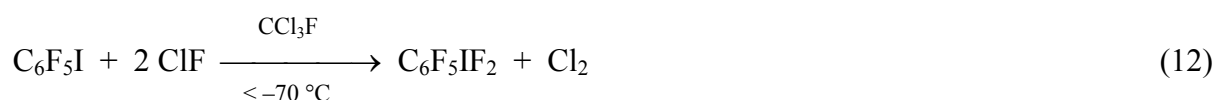
1.4.1 Synthese und Eigenschaften

Die formale Substitution eines F-Atoms in der Stammverbindung IF_3 durch eine Fluorarylgruppe bewirkt eine Stabilisierung gegenüber Disproportionierung.

Zur Darstellung von Pentafluorphenylioddifluorid bietet sich als Vorstufe Iodpentafluorbenzen an, welches der oxidativen Fluorierung unterworfen werden kann. Durch geeignete Wahl des Fluorierungsmittels muss sowohl die Weiteroxidation von Iod, als auch die Oxidation des fluoraromatischen Restes ausgeschlossen werden. 1970 synthetisierten Schmeißer et al.^[33] erstmalig Pentafluorphenylioddifluorid durch Tieftemperaturfluorierung von Iodpentafluorbenzen:

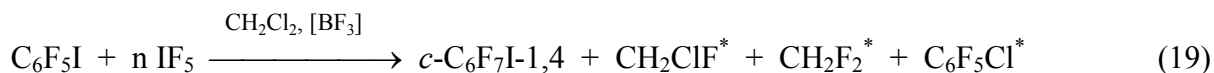


Die Autoren berichteten, dass sich ihr Produkt bereits bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzte. Durch ein stärker verdünntes Fluor-Stickstoff-Gemisch, eine stärker verdünnte $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ -Lösung, eine Reduzierung der Gaseinleitungsrate und durch das Arbeiten in FEP statt in Glas lässt sich Pentafluorphenylioddifluorid nach anschließender Umkristallisation bei tiefen Temperaturen in Trichlorfluormethan quantitativ isolieren.^[34, 35] Das reine Produkt weist einen Schmelzpunkt von 46 bis 47 $^\circ\text{C}$ ^[36] und einen Zersetzungspunkt von 307 $^\circ\text{C}$ auf.^[35] Im Gegensatz zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$, das keinen F_2 -Zersetzungsdampfdruck besitzt, zeigt Pentafluorphenylioddichlorid bereits bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ einen detektierbaren Chlor-Partialdruck und zersetzt sich quantitativ bei *ca.* 18 $^\circ\text{C}$ zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ und Cl_2 .^[37] Alternativ zur Direktfluorierung kann die oxidative Addition von Fluor an das Iodat in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ auch mit den Fluorierungsmitteln ClF ^[38], CF_3OCl ^[38], BrF_5 ^[35], $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ ^[35], $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_4$ ^[35], XeF_2 ^[39] sowie mit $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$ ^[40] durchgeführt werden:



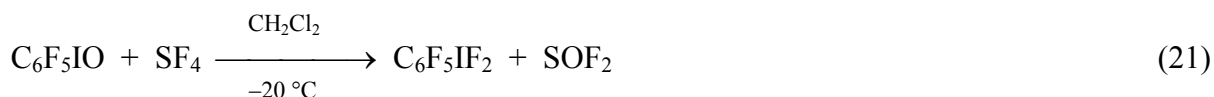
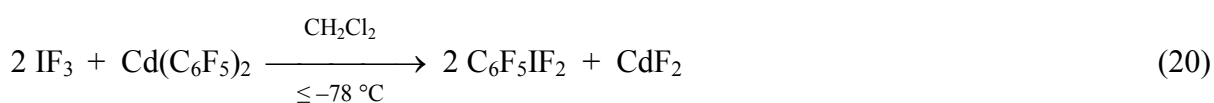
Das Fluorierungspotential von IF_5 reicht nicht aus, um Iod in Iodpentafluorbenzen zu fluorieren. Das kationische IF_5 -Derivat $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ vermag dagegen $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ zu oxidieren.^[41]

Wird eine $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ -Dichlormethan-Lösung in einem Stahlzylinder (43 bar) mit IF_5 in Gegenwart von ungefähr 0,5 Äquivalenten BF_3 behandelt, so wird die Pentafluorphenylgruppe oxidiert und 1-Iodheptafluor-1,4-cyclohexadien gebildet:^[42]



* Spuren

Die Lewis-Säure BF_3 polarisiert eine der äquatorialen I-F-Bindungen und erleichtert die Koordination von Iodpentafluorbenzen am positivierten Iod(V)atom. Die Oxidation erfolgt aus diesem Wechselwirkungsprodukt. Im Vergleich zu IF_5 führt die Umsetzung von Iodpentafluorbenzen mit ClF_3 trotz der niedrigen Oxidationsstufe von Chlor sogar zu Pentafluorphenyliodtetrafluorid.^[43] Weitere Synthesewege für Pentafluorphenylioddifluorid, Alternativen zur oxidativen Fluorierung, sind z.B. die Fluor-Aryl-Substitution an Iodtrifluorid mit Bis(pentafluorphenyl)cadmium und die O-F-Substitutionsreaktion an Iodosopentafluorbenzen mit Schwefeltetrafluorid:^[11, 36]

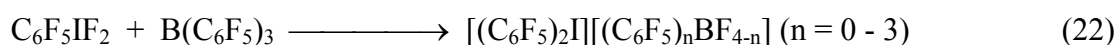


1.4.2 Bekannte Reaktivitäten von Pentafluorphenylioddifluorid

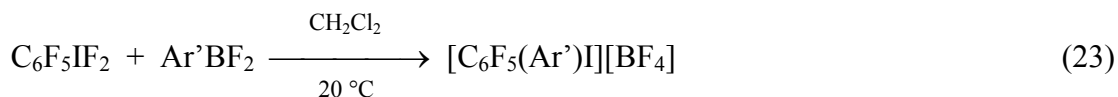
Pentafluorphenylioddifluorid kann aufgrund von Reaktionen mit der Lewis-Base F^- und mit Lewis-Säuren ein fluoridotropes Verhalten zugeschrieben werden. Die Fluoridakzeptoreigenschaft von Pentafluorphenylioddifluorid wird bei der Umsetzung mit ‚nacktem‘ Fluorid, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$, deutlich. In CH_2Cl_2 bei -60°C wird ein weißer Feststoff isoliert, der in CH_3CN als $[\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_3]^-$ -Salz charakterisiert werden konnte. Als Nebenprodukte wurden die Substanzen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^-$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ angenommen.^[44] Die Fluoriddonor-Eigenschaft zeigt sich bei der Reaktion mit der mittelstarken Lewis-Säure BF_3 . In CH_2Cl_2 fällt ein gelber Feststoff in Form des Salzes $[\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}][\text{BF}_4]$ aus.^[44] Das elektrophile $[\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}]^+$ -Kation kann nicht durch die Anwesenheit koordinierender Lösemittel (z.B. in CH_3CN oder CH_3NO_2) vor der Abstraktion

von F^- aus dem $[BF_4]^-$ -Anion geschützt werden. Das ‚nackte‘ $[C_6F_5IF]^+$ -Kation wurde bei der Umsetzung von $C_6F_5IF_2$ mit der starken Lewis-Säure SbF_5 in SO_2ClF bei -30 °C beschrieben, basierend auf ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten.^[45] Die Wiederholung der Produktanalyse mit hoch auflösender NMR-Spektroskopie zeigt jedoch, dass das Umlagerungsprodukt $[4-I-1,1,2,3,5,6-C_6F_6]^+$ als Kation vorliegt.^[46] Während das Dikation des nicht fluorierten Systems $[C_6H_5I]^{2+}$ – stabilisiert durch die Koordination zweier Pyridin-Moleküle am Iodzentrum – 1994 beschrieben wurde,^[47] liegen keine Hinweise auf das analoge perfluorierte Dikation vor. Weitere literaturbekannte Reaktionen von $C_6F_5IF_2$ sind die Umsetzungen:

- mit Tris(pentafluorphenyl)boran zu Bis(pentafluorphenyl)iodonium(pentafluorphenyl)fluoroborat-Gemischen^[47] (bei stöchiometrischem Zusatz von $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$ kann $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ in 50%iger Ausbeute erhalten werden).^[48]

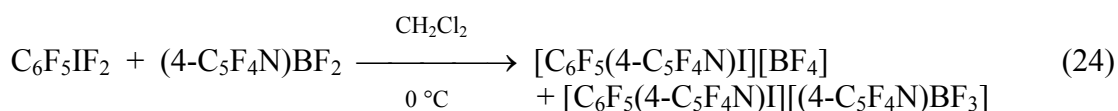


- mit Aryldifluorboranen:^[49]

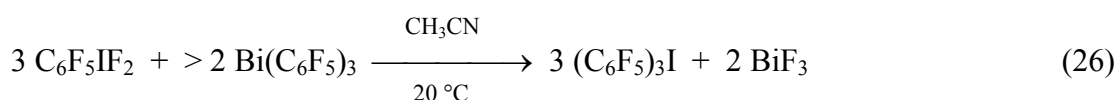
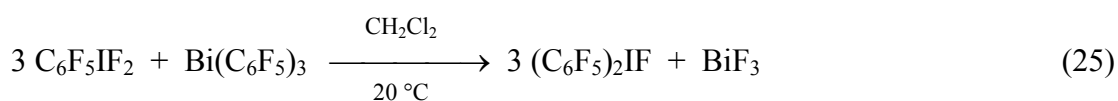


($Ar' = C_6H_5, 2-FC_6H_4, 3-FC_6H_4, 4-FC_6H_4, 2,6-F_2C_6H_3, 3,5-F_2C_6H_3, 2,4,6-F_3C_6H_2, 3,4,5-F_3C_6H_2, C_6F_5$)

- mit 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin-4-ylidifluorboran:^[50]



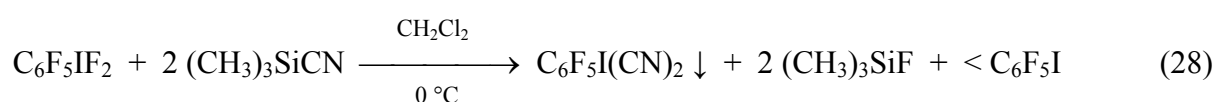
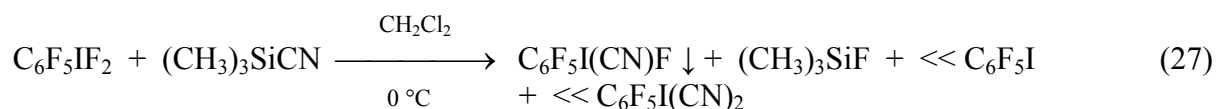
- mit Tris(pentafluorphenyl)bismut:^[34]



– und die Kondensation mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}=\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$.^[51]

Außerdem konnte gezeigt werden, dass $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit Trimethylsilylcyanid unter geeigneten Reaktionsbedingungen sowohl unter Mono- als auch unter Disubstitution reagiert.^[52]

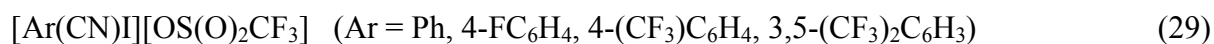
Das Monosubstitutionsprodukt stellt eine neue Klasse von Iod(III)cyaniden dar, wobei es formal als neutrales Molekül oder als Onium-Verbindung betrachtet werden kann.



1.5 Iod(III)cyanide

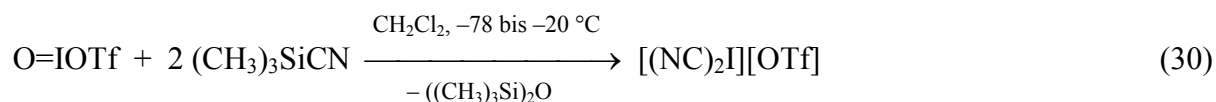
Iod(III)cyanide stellen nach der Anzahl der bekannten Vertreter eine kleine Untergruppe der Iod(III)verbindungen dar. Bei den meisten Vertretern dieser Untergruppe handelt es sich um CN-haltige Aryliodoniumsalze $[\text{Ar}(\text{CN})\text{I}]\text{X}$ ($\text{Ar} = 3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{X} = \text{OTf}^{[53]}$; $\text{Ar} = 2\text{-HOC(O)-C}_6\text{H}_4$, $\text{X} = \text{OS(O)}_2\text{CH}_3$ ^[54]; $\text{Ar} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{X} = \text{OTf}^{[55]}$; $\text{Ar} = 4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{X} = \text{OTf}^{[55]}$; $\text{Ar} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $\text{X} = \text{OTf}^{[55]}$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{OS(O)}_2\text{R}^{[55-58]}$).

Arylcyaniodoniumverbindungen können beispielsweise in relativ hohen Ausbeuten (75 bis 88%) über Aryliodbis(trifluoracetate) generiert werden.^[55]

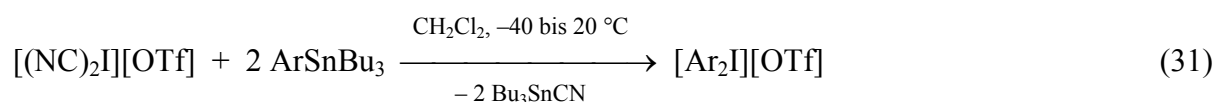


Diese Salze können als Elektrophile zur Darstellung von Alkenyl- und Alkinyl-iodoniumsalzen mit den entsprechenden C-Nukleophilen verwendet werden, siehe Gl. (8).

Die Verbindung Dicyanoiodoniumtriflat kann aus Iodosyltriflat und Trimethylsilylcyanid dargestellt werden.^[59]



In kristalliner Form ist Dicyanoiodoniumtriflat an der Luft und bei 20 °C thermisch instabil. Diese Substanz kann jedoch in situ für die Synthese von Di(aryl)-, Di(heteroaryl)- und Di(alkinyl)iodoniumsalzen eingesetzt werden:^[59, 60]



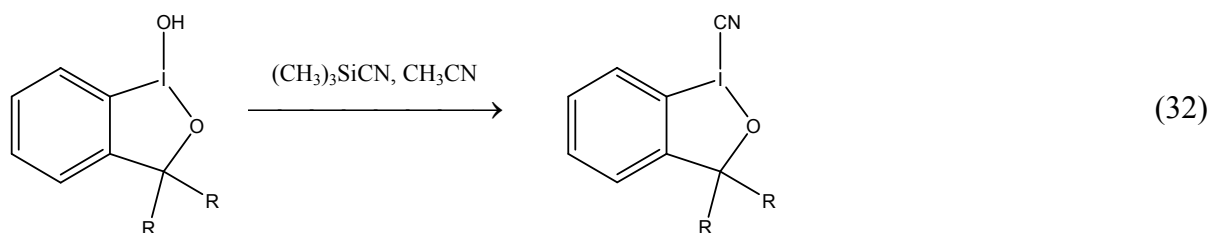
(z.B. Ar = Ph, 3-CH₃OC₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄, substituierte Thiophene, substituierte Alkine)

Die Verbindung [C₆F₅(CN)I][BF₄] wurde durch die Reaktion von C₆F₅I(CN)F mit einem Überschuss an BF₃ in CH₂Cl₂ isoliert.^[52]

Im Vergleich zu den CN-haltigen Organoiodkationen sind nur wenige Monocyanoiod(III)-molekülverbindungen bekannt.

Die Verbindung Iodcyanidoxid^[61] (O=ICN) wurde durch Matrixisolationsspektroskopie bei der Umsetzung von ICN mit Ozon bei -259 °C detektiert.

Neben den Verbindungen 3-FC₆H₄I(CN)F^[52] und C₆F₅I(CN)F existieren drei Cyanobenziodoxole mit Iod(III) als Teil eines fünfgliedrigen Rings.^[62, 63]

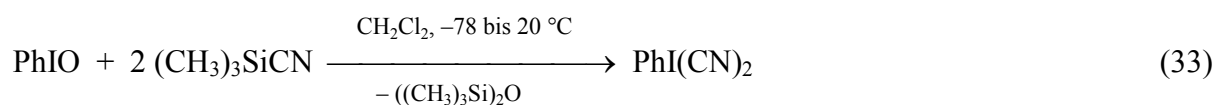


(R = CH₃, CF₃; 2R = O)

Das Reaktionsverhalten von Cyanobenziodoxolen unterscheidet sich von dem der Cyanoiodoniumsalze. Sie dienen nicht zur Idoniumsalzsynthese, sondern als direkte Cyanierungsreagenzien. So kann beispielsweise eine Cyanidgruppe in *N,N*-Dimethylanilin eingeführt werden.^[63] Unter Rückfluss in Dichlorethan resultiert dabei *N*-Cyanomethyl-*N*-methylanilin.

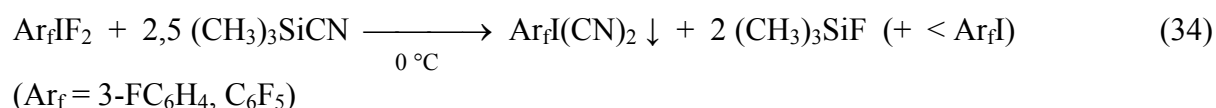
Im Fall der Iod(III)dicyanide sind neben Dicyanoiodoniumtriflat in der Literatur Phenylioddicyanid^[64], 3-Fluorphenylioddicyanid^[52], Pentafluorphenylioddicyanid^[52] und Trifluor-

methylioddicyanid^[65] beschrieben bzw. erwähnt worden. Phenylioddicyanid wurde aus Iodosylbenzen und Trimethylsilylcyanid generiert:



In Gegenwart des Katalysators $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$ kann *N*-Tosylpyrrol in Dichlormethan bei 20°C mit Phenylioddicyanid in *N*-Tosylpyrrol-2-carbonitril überführt werden.^[66]

Die fluorhaltigen analogen Verbindungen Pentafluorphenylioddicyanid sowie *m*-Fluorphenylioddicyanid wurden aus den entsprechenden Fluorarylioddifluoriden und Trimethylsilylcyanid hergestellt, wobei nur erstere in reiner Form isoliert werden konnte:



Die Verbindung Trifluormethylioddicyanid wurde bei der Reaktion von Trifluormethylioddifluorid mit Trimethylsilylcyanid erwähnt, konnte jedoch im Gemisch nicht zweifelsfrei abgesichert werden.^[65]

Im Fall von Iod(III)cyaniden sind bisher lediglich die Molekülstrukturen von 1-Cyano-3,3-bis(trifluormethyl)-1,3-dihydro-1 λ^3 -2-benziodoxol^[62] und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ ^[52, 67, 68] beschrieben worden. Molekülstrukturen von acyclischen Organoiod(III)cyaniden sowie von Arylioddicyaniden sind in der Literatur unbekannt.

1.6 Organoiod(III)-N-Basenaddukte

Die N-Basen-Koordination an der anorganischen Stammverbindung IF_3 wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Die in der Literatur berichteten Addukte von IF_3 mit ausgewählten N-Basen (siehe Kapitel: Iodtrifluorid, die anorganische Stammverbindung) konnten nicht durch Einkristall-Röntgen-Strukturanalysen charakterisiert werden. In einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1976 wurde die prinzipielle Instabilität von IF_3 in Gegenwart der N-Base Acetonitril beschrieben. Die Verbindung IF_3 soll sich unter Disproportionierung bereits unterhalb von $-28\text{ }^\circ\text{C}$ (Disproportionierungstemperatur von reinem IF_3) zersetzen.^[69] Fluoraryliod(III)verbindungen mit Elektronen ziehenden Liganden wie $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ weisen sowohl eine große positive Partialladung auf dem Iod(III)atom als auch freie Koordinationsstellen in der Ψ -trigonal-bipyramidalen Bindungsumgebung auf. Sie sind somit zu elektrostatischen Wechselwirkungen mit basischen Dipolmolekülen befähigt. Bereits im $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ -Kristall liegen starke intermolekulare I-F...I Wechselwirkungen (kürzester Abstand: $2,742(2)\text{ \AA}$) vor. Bisher beschränkten sich die Molekülstrukturen von Aryliod(III)-N-Basenaddukten ausschließlich auf Iodonium(III)-N-Basenaddukte, nämlich auf $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}\cdot\text{Py}][\text{BF}_4]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2][\text{BF}_4]$ und $[t\text{-Bu-C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2][\text{BF}_4]$.^[70, 71] Molekülstrukturen von N-Basenaddukten mit Organoiod(III)verbindungen (3-I-10) waren in der Literatur nicht bekannt.

II. Aufgabenstellung

Das Cyanid-Ion $[\text{C}\equiv\text{N}]^-$ ist formal betrachtet ein ambidenter Ligand und gehört zu den Pseudohalogeniden. Es ist isoelektronisch zu $[\text{N}\equiv\text{N}]$, $[\text{N}\equiv\text{O}]^+$ und $[\text{C}\equiv\text{O}]$ und bindet überwiegend als σ -Ligand an d-Metalle mit nur geringen $d\text{-}\pi^*$ -Rückbindungsanteilen. Als Ligand ist Cyanid im Vergleich zu CO ein besserer σ -Donor und ein schlechterer π -Akzeptor. Dies beruht auf seiner negativen Ionenladung und der daraus resultierenden energetisch höheren Lage der σ - und π^* -Orbitale.^[72] Im Gegensatz zum neutralen Ligand CO ist das Cyanid-Ion eine starke Brønsted-Base ($\text{p}K_{\text{a}} = 9,4$). Das Redoxpotential für $(\text{CN})_2/\text{HCN}$ beträgt $0,37 \text{ V}^{[73]}$ ($(\text{CN})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{HCN}$) und liegt damit deutlich unterhalb der Redoxpotentiale für Cl_2/Cl^- mit $1,358 \text{ V}^{[73]}$ ($\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{Cl}^-$) und F_2/F^- ($\text{F}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{F}^-$) mit $2,87 \text{ V}^{[73]}$. Bei Vergleich der Elektronegativitäten nach Pauling von Fluor, Chlor und CN ergibt sich unter Berücksichtigung der Gruppenelektronegativität von CN folgender Verlauf: $\text{F} (4,0) > \text{CN} (3,3) > \text{Cl} (3,2)$.^[74] Bei $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen in protischen Lösemitteln (z.B. Alkoholen) nimmt die Geschwindigkeit in der Reihe $\text{CN}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ ab.^[75] Der Vergleich der Ionisationspotentiale von F, Cl und CN ergibt den folgenden Verlauf: $\text{F} (17,42 \text{ eV}) > \text{CN} (15,13 \text{ eV}) > \text{Cl} (13,01 \text{ eV})$.^[76] Diese Beispiele sowie Vergleiche von CN bzw. CN^- mit Cl bzw. Cl^- und F bzw. F^- unterstreichen die spezifischen Eigenschaften und die Besonderheiten von CN bzw. CN^- als Substituent bzw. Ligand.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll aufbauend auf den Ergebnissen der Diplomarbeit^[52] die Fluoraryl(iod)(III)cyanid-Chemie fortgeführt, vertieft und erweitert und prinzipiell erarbeitete Synthesewege durch Verbesserung der Reaktionsbedingungen optimiert werden. Erstmals sollen Fluorarylioddicyanide strukturell untersucht werden. Für spektroskopische Langzeituntersuchungen an dieser Verbindungsklasse müssen geeignete Lösemittel gefunden werden, die hinreichende Löslichkeit und Stabilität gewährleisten. Ergänzend zu bekannten Darstellungen aus der genannten Arbeit sollen alternative Darstellungswege für Fluorarylioddicyanide erarbeitet werden. Zusätzlich soll eine Untersuchung der wesentlichen Reaktivitäten des stabilsten Fluorarylioddicyanids erfolgen.

U.a. sollen dazu die Fluorid-donor-Eigenschaft der unsymmetrischen hypervalenten F-I-CN Bindungstriade in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ anhand von Reaktionen mit ausgewählten Lewis-Säuren (teilweise auch von Lewis-aciden Arylüberträgern) und die Fluoridakzeptor-Eigenschaft aufgeklärt werden.

Das Iodatom in Pentafluorphenylioddifluorid besitzt eine hohe positive Partialladung und freie Koordinationsstellen in seiner Ψ -trigonal bipyramidalen Bindungsumgebung. Damit erklären sich in der Molekülstruktur starke intermolekulare I^{III} --F-Kontakte (kürzester Abstand: 2,742(2) Å).^[35] Intermolekulare Kontakte, die häufig bei hypervalenten Molekülen beobachtet werden, motivierten, die Adduktbildung zwischen Fluorarylioddifluoriden und N-Basen näher zu untersuchen. Dabei galt es zu klären, ob mit der Adduktbildung einerseits die intermolekularen I^{III} --F-Kontakte teils oder vollständig aufgehoben werden und andererseits, ob der Koordinationsmodus bei I--F- und I--N-Interaktionen vergleichbar ist.

Im dritten Teil dieser Arbeit stehen Aryliodoniumsalze im Mittelpunkt. Dabei sollen vier Aspekte untersucht werden:

- a) die Abstraktion von Fluorid bei polaren λ^3 -Molekülen $ArAr'IF$ mit geeigneten Lewis-Säuren,
- b) die Anionenmetathese bei $[ArAr'I][X]$ -Verbindungen,
- c) der Einfluss kinetisch labiler Anionen in Aryliodoniumsalzen auf deren Stabilität.

Dabei sollen im Rahmen einer Forschungskooperation mit der Firma Merck KGaA bislang unbekannte Di(aryl)iodoniumbis(trifluormethyl)amide synthetisiert werden. Beim kinetisch labilen Bis(trifluormethyl)amid anion handelt es sich um einen potentiellen Fluoriddonor. Anhand von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Phenyliodoniumbis(trifluormethyl)amiden sollen elektronische Einflüsse von unterschiedlichen Fluorarylresten auf die Elektrophilie des Iodoniumkations und damit auf die Stabilität der Di(aryl)iodoniumbis(trifluormethyl)amide untersucht werden.

- d) Ferner soll die Fluor-Organyl-Substitution bei $C_6F_5IF_2$ mit Lewis-sauren Organosilan- und Phosphoran-Verbindungen als Zugang zu den entsprechenden Iodoniumsalzen untersucht werden. Deren Molekülstrukturen sollen wichtige Informationen zu Kationen-Anionen-Wechselwirkungen liefern.

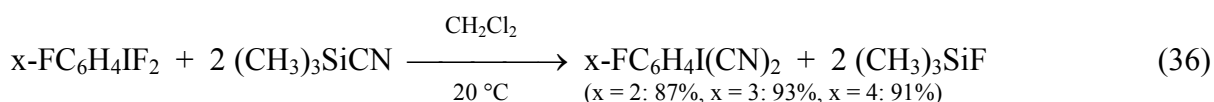
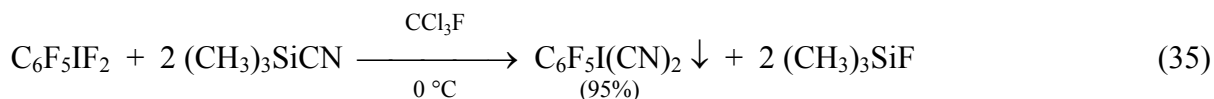
Die Charakterisierung der Produkte soll mit Multikern-magnetischer Resonanz- (^{19}F , 1H , ^{13}C , ^{11}B u. ^{29}Si) und Raman-Spektroskopie sowie durch DSC-Messungen und Röntgen-kristallographisch erfolgen. Auf Basis von ab-initio-Methoden (RHF-Niveau, LANL2DZ Basissatz) sollen Rechenergebnisse genutzt werden, um Eigenschaften und Reaktivitäten der neuen Verbindungen verstehen zu können. Zusätzlich sollen sie zur argumentativen Unterstützung experimenteller Ergebnisse dienen.

III. Diskussion

3.1 Mono- und Perfluoraryliod(III)cyanide

3.1.1 Synthesen, thermische Eigenschaften, Reaktivitäten und Molekülstrukturen von $C_6F_5I(CN)_2$ und $x-FC_6H_4I(CN)_2$ ($x = 2, 3, 4$)^[68]

Die Einführung von Cyanidliganden in Fluoraryliod(III)verbindungen erfolgte zunächst durch Fluorid/Cyanid-Substitution. Fluoraryliod(III)difluoride reagieren mit zwei Äquivalenten Trimethylsilylcyanid zu den entsprechenden Fluoraryliod(III)dicyaniden und Trimethylsilylfluorid (Gl. 35 u. 36). Auf diesem Weg konnten die Fluoraryliod(III)dicyanide in hohen Ausbeuten erhalten werden. Während die Darstellung der Monofluorarylioddicyanide in Dichlormethan bei 20 °C erfolgte, musste die Synthese des thermisch instabileren Pentafluorphenylioddicyanids in Trichlorfluormethan bei 0 °C durchgeführt werden.



Die Synthese der in der Diplomarbeit^[52] beschriebenen Fluorarylioddicyanide $3-FC_6H_4I(CN)_2$ und $C_6F_5I(CN)_2$ konnte durch Variation der Reaktionsbedingungen optimiert und die Ausbeute im Fall von $C_6F_5I(CN)_2$ um 27% gesteigert und $3-FC_6H_4I(CN)_2$ erstmalig ^{19}F -, 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch ohne Verunreinigung an $3-FC_6H_4I$ (Synthese bei 20 °C anstelle von -20 °C) rein dargestellt werden.

In den Fluorarylioddifluoriden stellt die *ipso*-C-I-Bindung eine Zweizentren-Zweielektronenbindung dar, während die beiden I-F-Bindungen Teil einer Dreizentren-Vierelektronenbindung mit einem hohen polaren Anteil sind. Fluoraryliod(III)difluoride besitzen ein permanentes Dipolmoment und relativ lange I-F-Bindungen. Dabei ist das nichtbindende Elektronenpaar formal am Fluoratom lokalisiert und begründet damit sowohl die hohe Fluorbasizität als auch die hohe Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren (Abb. 4). Durch eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen Pentafluorphenylioddifluorid als F-Base und

Trimethylsilylcyanid als Si-Säure wird sowohl die Elektrophilie des Iod(III)atoms als auch die Nukleophilie der Cyanidgruppe erhöht. Dies ermöglicht einen Übergangszustand, der die Fluorid- und Cyanid-Übertragung erleichtert. Die F-CN-Substitution stellt somit eine nukleophile Reaktion am Iod(III)atom dar.

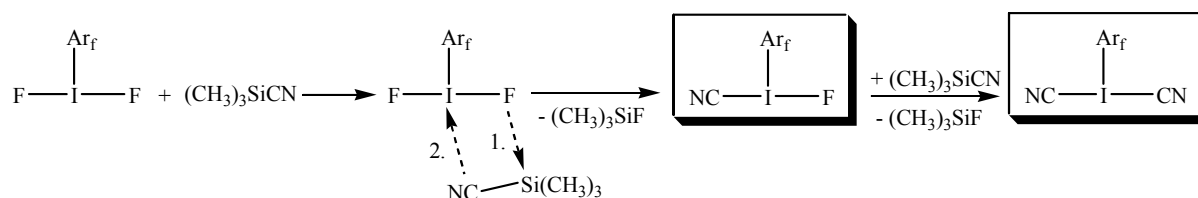
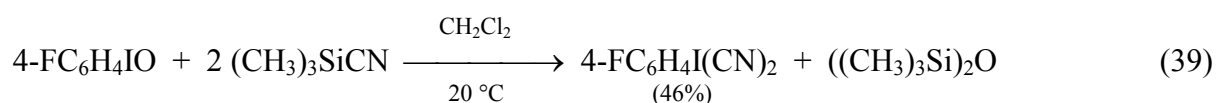
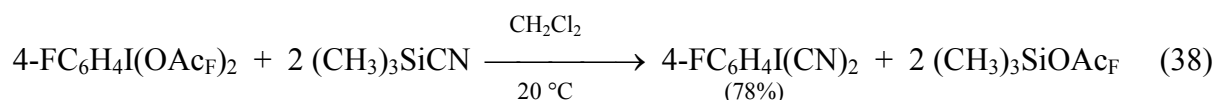
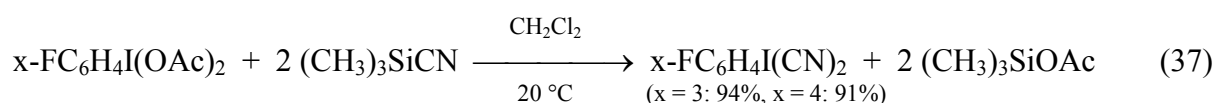


Abbildung 4: Vereinfachtes Reaktionsschema zur Reaktion von Fluorarylioddifluoriden mit der Lewis-Säure Trimethylsilylcyanid.

Triebkraft der Fluorid/Cyanid-Substitution ist die hohe Si-F-Bindungsenergie (*ca.* 595 kJ/mol)^[9] im Coprodukt Trimethylsilylfluorid.

Alternativ zu den Fluoraryliod(III)difluoriden konnten Monofluorarylioddicyanide aus Fluoraryliod(III)oxoverbindungen dargestellt werden. 3- und 4-Fluorphenylioddicetat reagieren mit Trimethylsilylcyanid bei 20 °C in CH₂Cl₂ zu den entsprechenden Fluorarylioddicyaniden und zu Trimethylsilylacetat (Gl. 37). Unter gleichen Reaktionsbedingungen reagieren auch 4-Fluorphenyliodbis(trifluoracetat) und 4-Fluoriodosylbenzen zu 4-Fluorphenylioddicyanid und Trimethylsilyltrifluoracetat bzw. Hexamethyldisiloxan (Gl. 38 u. 39). Triebkraft bei diesen Reaktionen ist die hohe Si-O-Bindungsenergie (*ca.* 444 kJ/mol)^[9] in den Coprodukten Trimethylsilylacetat, Trimethylsilyltrifluoracetat und Hexamethyldisiloxan.



Die Fluorarylioddicyanide wurden in Form weißer Feststoffe isoliert. Formal können sie als Triorganoiod(III)verbindungen betrachtet werden. Sie sind wie Triaryliod^[77] intrinsisch instabil und haben keine Schmelzpunkte, sondern zeichnen sich durch stark exotherme

Zersetzungen aus (Abb. 5). Sie unterscheiden sich in ihrem thermischen Verhalten damit von den Fluorarylioddifluoriden. Beispielsweise hat die Verbindung Pentafluorphenylioddifluorid einen Schmelzpunkt von 46 bis 47 °C^[36] und einen Zersetzungspunkt bei 307 °C.^[35] Im Vergleich dazu zersetzt sich C₆F₅I(CN)₂ ohne Schmelze bereits bei 79 °C.

Im Fall der Monofluorarylioddicyanide nehmen die Zersetzungstemperaturen und damit die Stabilitäten von der *ortho*-Fluor zur *para*-Fluor-substituierten Verbindung zu. 4-Fluorphenylioddicyanid ist von den dargestellten Fluoraryliod(III)dicyaniden die thermisch stabilste Verbindung. Damit beeinflusst der induktive Effekt des F-Substituenten in der Arylgruppe die Zersetzungstemperaturen von x-FC₆H₄I(CN)₂. Mit steigender Partialladung des Iodatoms nimmt in dieser Reihe die thermische Stabilität der Verbindungen ab.

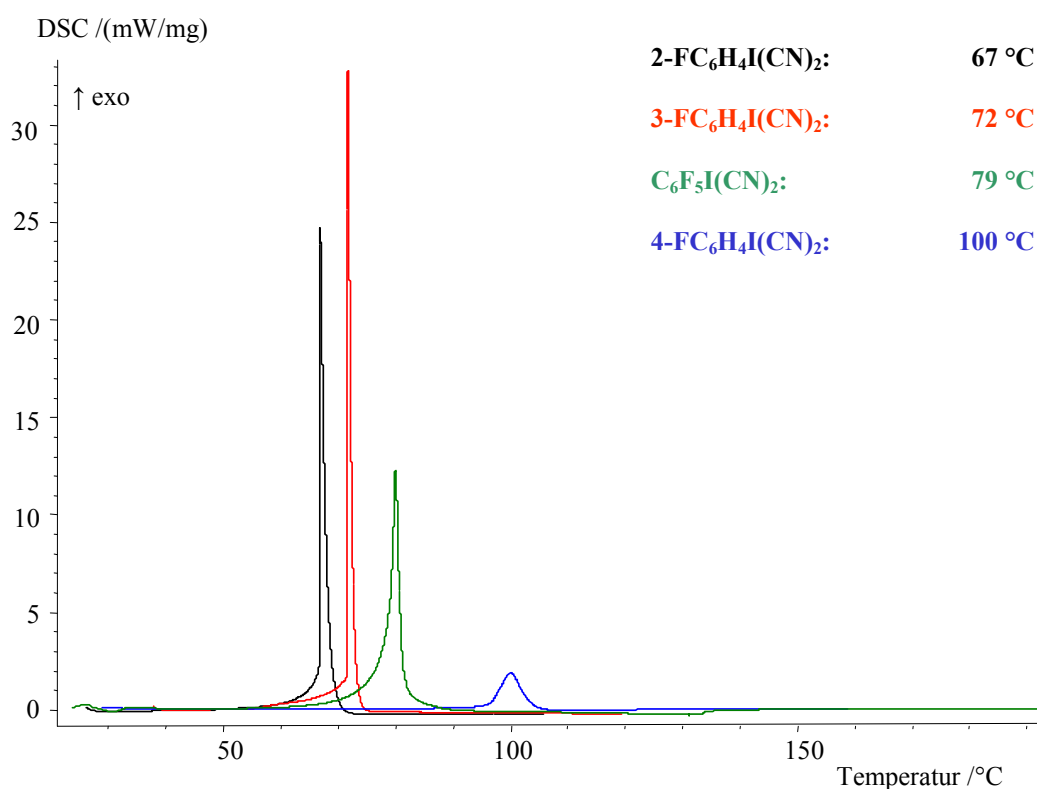
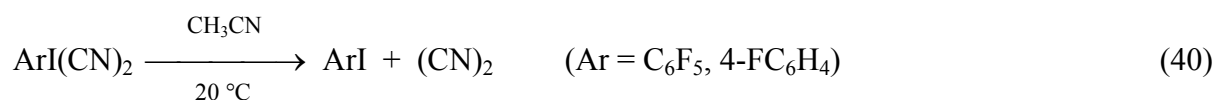


Abbildung 5: Thermische Zersetzung bei Fluorarylioddicyaniden.

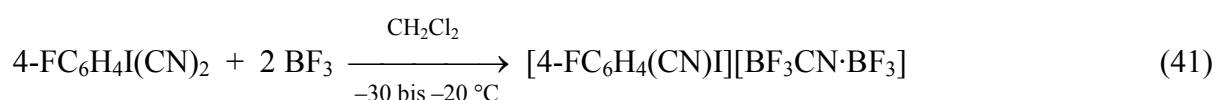
Stabilitätsuntersuchungen in Lösung haben gezeigt, dass sich die Monofluorarylioddicyanide in Dichlormethan innerhalb von ca. 34 h bei 20 °C vollständig zu den entsprechenden Monofluoriodbenzenen zersetzen. Die Zersetzung wurde ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Beim Übergang vom schwach koordinierenden Lösemittel Dichlormethan (DN: 0 kJ/mol)^[78] zum stark koordinierenden Lösemittel Acetonitril (DN: 14,1 kJ/mol)^[79] zeigt 4-Fluorphenylioddicyanid bereits innerhalb von 12 h vollständige Zersetzung. Pentafluorphenylioddicyanid ist dagegen im Lösemittel Acetonitril schon nach 40 Minuten zu ca. 50% zersetzt.

Im Fall von 4-Fluorphenylioddicyanid oder Pentafluorphenylioddicyanid zeigten ^{19}F , ^1H und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Zerfallsprodukte in CH_3CN die Bildung von Fluoriodbenzen und Dicyan (Gl. 40) (^{13}C : 97,3 ppm, s; Lit: 96,3 ppm)^[80]. Die Bildung von HCN (Lit: ^{13}C : 110,9 ppm, $^1J(\text{C},\text{H}) = 267 \text{ Hz}$)^[81] kann als Zersetzungsprodukt ausgeschlossen werden.



In Gegenwart von wenig Wasser oder bei Kontakt mit Luft zersetzen sich die Fluoraryliod(III)dicyanide als Feststoffe explosionsartig. Bei Zugabe von Wasser zu einer 4-Fluorphenylioddicyanid/Dichlormethan-Suspension konnten in der Mutterlauge ^{19}F - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch 4-Fluoriodbenzen und Dicyan nachgewiesen werden. Der in geringen Mengen angefallene ockerfarbene Rückstand war in Wasser unlöslich und zeigte keine Raman-Streuung. Bei einer mehrstündigen Thermolyse von festem 4-Fluorphenylioddicyanid bei 60 °C (höhere Temperaturen sind aufgrund der Neigung zur spontanen Zersetzung zu vermeiden) konnte im entweichenden Gas mit Hilfe von Oxin (8-Hydroxychinolin)^[82] Dicyan qualitativ nachgewiesen werden. Der Rückstand wurde in Dichlormethan suspendiert und ^{19}F -NMR-spektroskopisch konnte nur 4-Fluoriodbenzen beobachtet werden. Generell erschwerten die schlechten Löslichkeiten und die intrinsische Instabilität der Fluorarylioddicyanide Langzeituntersuchungen und langsame Reaktionen in Lösung. Auch für ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen musste ein Lösemittel gesucht werden, welches eine hinreichende Löslichkeit und Stabilität der Fluorarylioddicyanide ermöglichte. Es zeigte sich, dass Fluorarylioddicyanid/Nitromethanlösungen stabiler sind als Fluorarylioddicyanid/Acetonitrillösungen. Im Lösemittel Nitromethan (DN: 2,7 kJ/mol)^[79] erscheinen im ^{13}C -Modus die beiden am Iodatom gebundenen chemisch äquivalenten Cyanidgruppen als Singulett im Bereich von 107 bis 108 ppm.

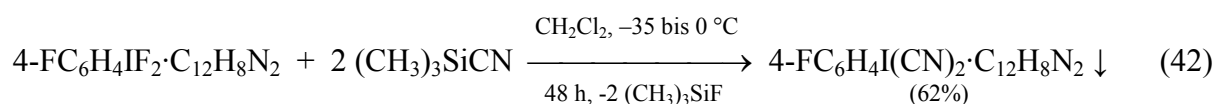
Um weitere Einsicht in das Reaktionsverhalten der Fluorarylioddicyanide zu erhalten, wurde die Reaktivität der stabilsten Fluorarylioddicyanidverbindung überprüft. Die Reaktion von 4-Fluorphenylioddicyanid mit BF_3 im zehnfachen Überschuss führt zur Spaltung einer I(III)-CN-Bindung und zur Bildung des $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{CN})\text{I}]^+$ -Kations und des $[\text{BF}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3]^-$ -Anions (Gl. 41):



Das Kohlenstoff-gebundene BF_3 -Fragment im $[\text{BF}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3]^-$ -Anion zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum ein 1:1:1:1 Quartett bei $-135,5$ ppm und im ^{11}B -Spektrum ein 1:3:3:1 Quartett bei $-3,4$ ppm. Diese Werte sind vergleichbar mit den ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Daten ($-3,8$ ppm und $-136,7$ ppm) für Kaliumcyanotrifluoroborat in CD_3CN .^[83] Abweichend ist aber die Kopplungskonstante $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$ mit 18 Hz, die signifikant kleiner ist als die Kopplungskonstante $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$ im $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ -Anion mit $26,6$ Hz.^[83] Bei der Reaktion des verwandten I(III)-Moleküls $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit BF_3 im Überschuss resultiert $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$. In diesem Iodoniumsalz ist im Gegensatz zu dem nach Gl. 41 dargestellten Iodoniumsalz kein überschüssiges BF_3 am N-Atom des Iodoniumkations koordiniert (Gl. 45).

An das $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ -Anion ist über Stickstoff ein weiteres BF_3 -Fragment gebunden, welches im ^{19}F -Modus tieffrequent relativ zum C-gebundenen als breites Singulett bei $-141,7$ ppm erscheint und im ^{11}B -Modus als Singulett bei $-2,8$ ppm. Das Fluor- und Borsignal des Stickstoff-gebundenen BF_3 -Fragments liegen im Vergleich zum $\text{BF}_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ -Addukt in CH_2Cl_2 bei 24 °C um $0,5$ ppm ($-142,2$ ppm) hochfrequent bzw. um $1,2$ ppm ($-1,6$ ppm) tieffrequent verschoben. NMR- und Raman-spektroskopische Aspekte der Fluorarylioddicyanide werden im Vergleich mit Fluoraryliodcyanidfluoriden im Kapitel 3.1.3 weiter- und eingehend diskutiert.

Neben dem basischen Charakter der Stickstoffatome im 4-Fluorphenylioddicyanid wurde auch der acide Charakter des Iodatoms näher untersucht. Es gelang, das 4-Fluorphenylioddicyanid-1,10-Phenanthrolin-Addukt unter Erhalt der Koordination darzustellen. Die Synthese erfolgte nicht durch die direkte Koordination von 1,10-Phenanthrolin an $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$, sondern es wurde als Vorstufe zunächst das im Vergleich zu $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ stabilere Addukt 4-Fluorphenylioddifluorid-1,10-Phenanthrolin synthetisiert (Gl. 61), welches in der Folgereaktion mit Trimethylsilylcyanid ins Zielprodukt $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ überführt wurde:



Die Substitution von Fluorid durch Cyanid in $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (Gl. 42) erfolgte dabei deutlich langsamer als in $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ (Gl. 36) (48 h bei 0 °C gegenüber 1 h bei 20 °C) und kann auf die stärkere Abschirmung des Iodatoms für nukleophile Angriffe durch die zweizählige N-Base zurückgeführt werden.

Die Verbindungen $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$, $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$, $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ und $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ konnten Röntgen-strukturanalytisch charakterisiert werden.

Einkristalle von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ wurden in Form weißer Nadeln aus einem Dichlormethan/Acetonitril-Gemisch bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $a = 8,4397(5)\text{ \AA}$, $b = 10,7020(7)\text{ \AA}$, $c = 10,7570(7)\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 971,59(11)\text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Es liegt ein kristallographisch unabhängiges Molekül vor. Das Molekül weist, wie die Verbindungen $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ ^[35] und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ ^[52], eine verzerrte T-förmige Bindungsumgebung am Iodatom auf.

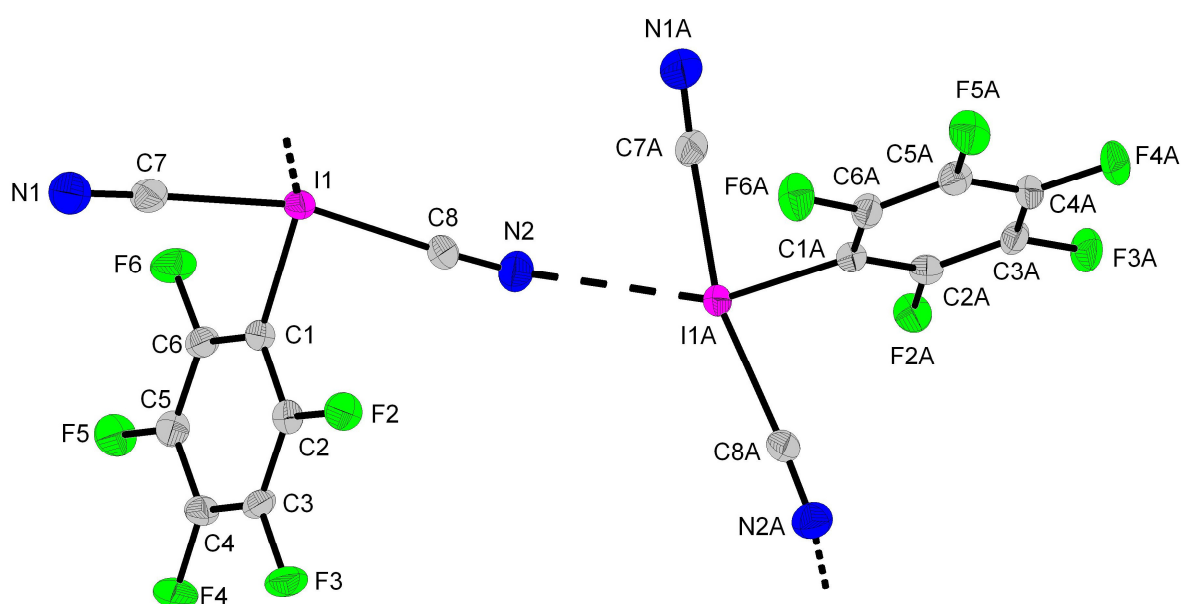


Abbildung 6: Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$.

Ausgewählte Abstände/ \AA und Winkel/ $^\circ$: C(1)-I(1) 2,074(3), C(7)-I(1) 2,204(3), C(8)-I(1) 2,295(3), C(7)-N(1) 1,140(4), C(8)-N(2) 1,142(4), C(1)-I(1)-C(7) 82,69(11), C(1)-I(1)-C(8) 81,72(10), C(7)-I(1)-C(8) 164,33(10), I(1A)-N(2) 2,933(3).

Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ (Abb. 6) ist der *ipso*-C-I-Abstand (2,074(3) \AA) deutlich kürzer als die beiden C(CN)-I-Abstände (2,25(3) \AA , gemittelt). Die Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren am Iodatom und der beiden Cyanidgruppen führt zu einer Verkleinerung des NC-I-

CN-Winkels von 180° auf $164,33(10)^\circ$. Die von C-I-C aufgespannte Ebene (I(CN)₂-Gruppe) bildet mit der Ebene der Arylgruppe einen Winkel von $70,7^\circ$.

Das T-förmige Molekül zeigt starke intermolekulare Wechselwirkungen eines N-Terminus mit dem elektrophilen Iodatom eines Nachbarmoleküls. Dies führt zu einer kettenförmigen Anordnung und zu einer Asymmetrie in der hypervalenten NC-I-CN-Bindung ($2,204(3)$ Å und $2,295(3)$ Å). Die intermolekularen I--N-Kontakte sind mit $2,993(3)$ Å *ca.* 15% kürzer als die Summe der I-N-van-der-Waals-Radien ($3,53$ Å).^[84] Unter Berücksichtigung der Kontakte resultiert eine Schichtstruktur bestehend aus Zick-Zackketten ohne weitere Verknüpfungen.

Es konnten ebenfalls Kristalle von 4-Fluorphenylioddicyanid gezüchtet werden. Aufgrund einer vielfachen Verzwillingung konnten keine präzisen Strukturdaten erhalten werden. Daher werden Abstände und Winkel nicht diskutiert. Es liegt jedoch ein gleichartiges Strukturmuster (Abb. 7) wie im Fall von C₆F₅I(CN)₂ vor.

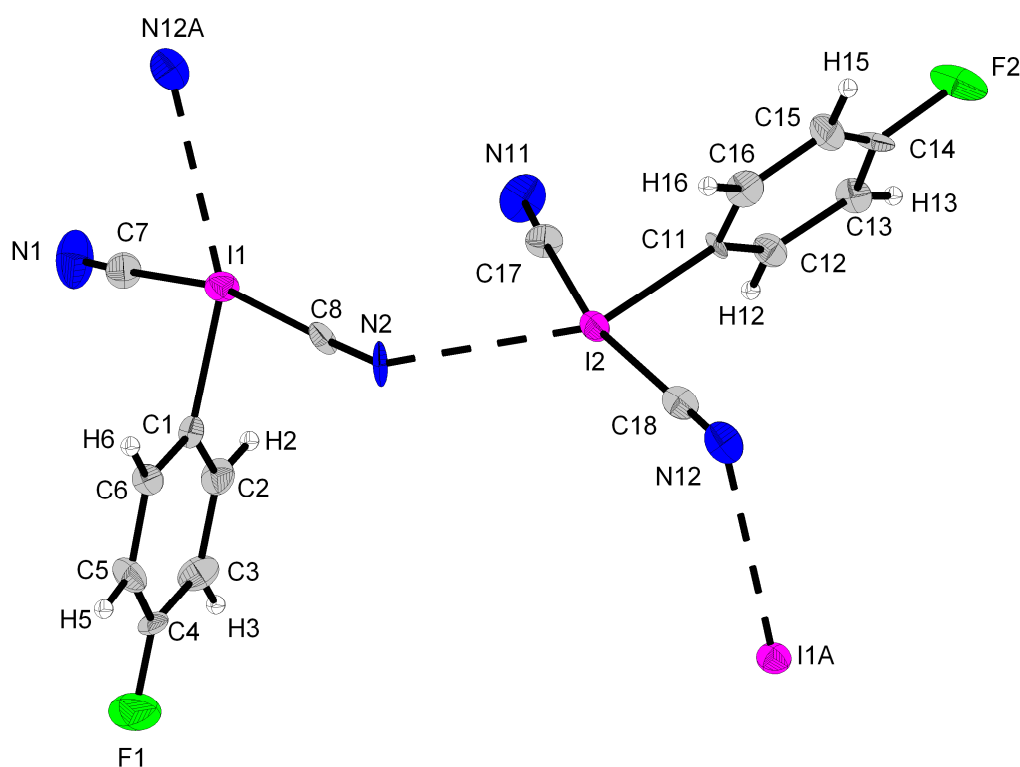


Abbildung 7: Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei 4-FC₆H₄I(CN)₂.

Einkristalle von 3-FC₆H₄I(CN)₂ wurden in Form weißer Plättchen aus Dichlormethan bei -10°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *I2/a* mit $a = 15,4296(9)$ Å, $b = 6,5256(4)$ Å, $c = 17,6166(15)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 102,657(2)^\circ$, $V = 1730,7(2)$ Å³ und $Z =$

8. Es liegt ein kristallographisch unabhängiges Molekül vor. Die Molekülstruktur von 3-Fluorphenylioddicyanid (Abb. 8) weist ein anderes Strukturmuster als in 4-FC₆H₄I(CN)₂ und C₆F₅I(CN)₂ auf. Ein besonderes Strukturmerkmal ist die Ausbildung eines Dimers in Form eines sechsgliedrigen Rings. Dabei koordiniert ein N-Atom einer CN-Gruppe unter einem Winkel von 104,5(2)° an Iod(III) und weicht signifikant von dem üblichen 180° Winkel ab. Im Vergleich zu C₆F₅I(CN)₂ geht der größere *ipso*-C-I-Abstand mit 2,109(2) Å mit der geringeren Polarität der Zweizentren-Zweielektronenbindung einher. Die beiden I-CN-Abstände unterscheiden sich mit 2,275(3) Å und 2,226(3) Å weniger als im Fall von C₆F₅I(CN)₂ (2,295(3) Å und 2,204(3) Å), was eine Folge des größeren intermolekularen I-N-Abstands (3,203(3) Å) ist.

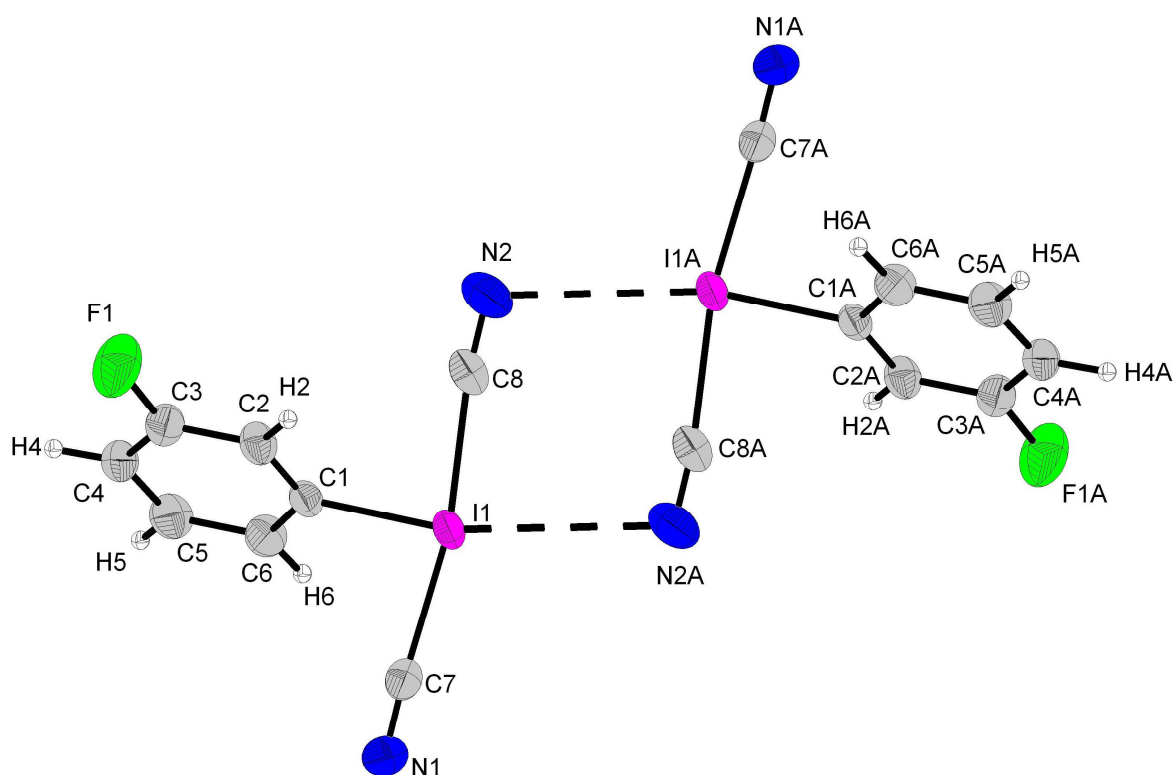


Abbildung 8: Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei 3-FC₆H₄I(CN)₂.

Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/°: C(1)-I(1) 2,109(2), C(7)-I(1) 2,226(3), C(8)-I(1) 2,275(3), C(1)-I(1)-C(7) 84,63(9), C(1)-I(1)-C(8) 85,75(9), C(7)-I(1)-C(8) 170,34(9), I(1A)-N(2) 3,203(3), C(8)-N(2)-I(1A) 104,5(2). Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Einkristalle von $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ wurden in Form weißer Plättchen aus einer CH_2Cl_2 -Mutterlauge bei 0°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P-1$ mit $a = 7,5076(13) \text{ \AA}$, $b = 10,2585(18) \text{ \AA}$, $c = 11,836(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 84,468(6)^\circ$, $\beta = 82,378(6)^\circ$, $\gamma = 80,908(6)^\circ$, $V = 889,5(3) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Es liegt ein kristallographisch unabhängiges Molekül vor.

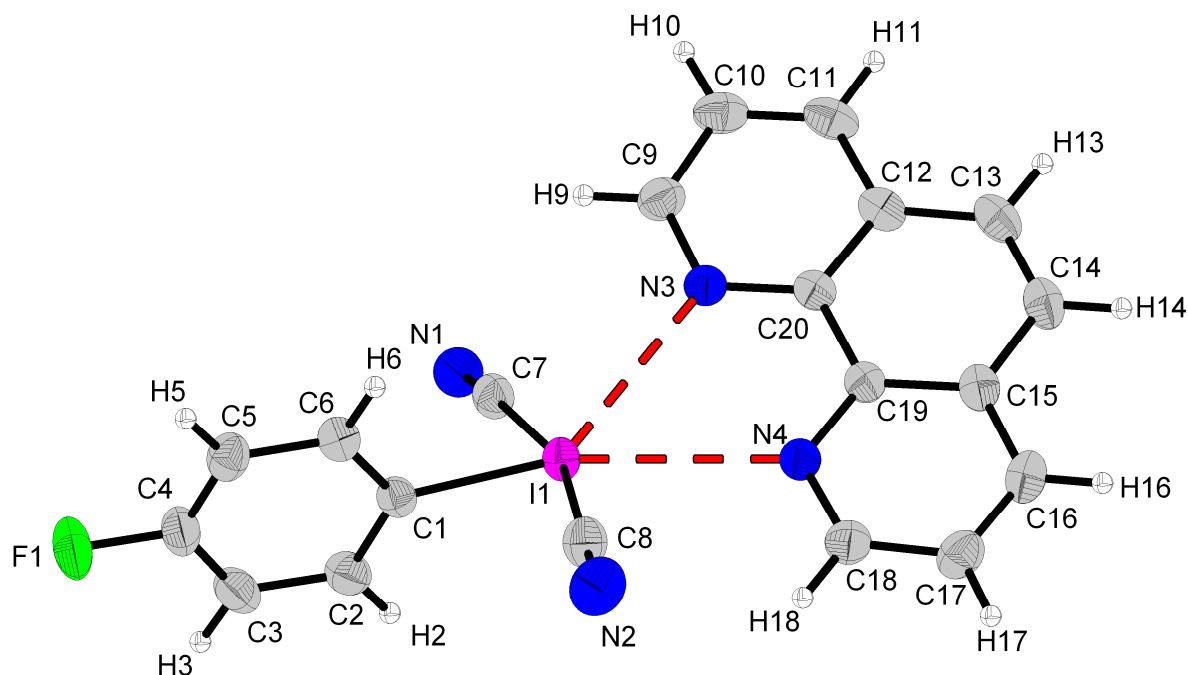


Abbildung 9: Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$.

Ausgewählte Abstände/ \AA und Winkel/ $^\circ$: C(1)-I(1) 2,1112(16), I(1)-C(7) 2,2622(18), I(1)-C(8) 2,2674(19), I(1)-N(3) 3,0227(15), I(1)-N(4) 2,9565(15), C(1)-I(1)-C(7) $80,91(6)$, C(1)-I(1)-C(8) $84,12(6)$, C(7)-I(1)-C(8) $164,70(7)$, N(3)-I(1)-N(4) $54,94(4)$. Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

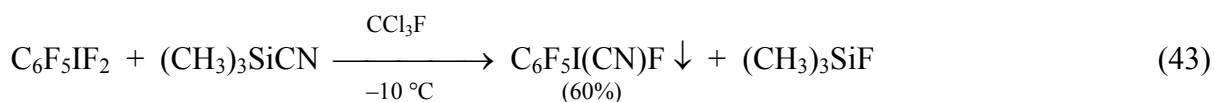
Im 4-Fluorphenylioddicyanid-1,10-Phenanthrolin-Addukt (Abb. 9) ist das Iodatom von den beiden N-Atomen von Phenanthrolin, von dem *ipso*-C-Atom der Fluorarylgruppe und den beiden Kohlenstoffatomen der beiden Cyanidgruppen fünffach planar koordiniert. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen einer Cyanidgruppe und einem benachbarten Iodatom wie im unkoordinierten Molekül werden nicht beobachtet. Die beiden intramolekularen I--N-Abstände sind mit $3,0227(15) \text{ \AA}$ und $2,9565(15) \text{ \AA}$ kleiner als die Summe der I-N-van-der-Waals-Radien. Der Bisswinkel N-I-N beträgt $54,94(4)^\circ$.

3.1.2 Synthesen, thermische Eigenschaften, Molekülstruktur und Reaktivitäten von $C_6F_5I(CN)F$ und $x-FC_6H_4I(CN)F$ ($x = 2, 4$)

Die Verbindung $C_6F_5I(CN)F$ wurde erstmals im Rahmen der Diplomarbeit^[52] durch die Umsetzung von $C_6F_5IF_2$ mit 1,1 Äquivalenten Trimethylsilylcyanid in Dichlormethan bei 0 °C in einer Ausbeute von 32% dargestellt und ihre Molekülstruktur beschrieben.

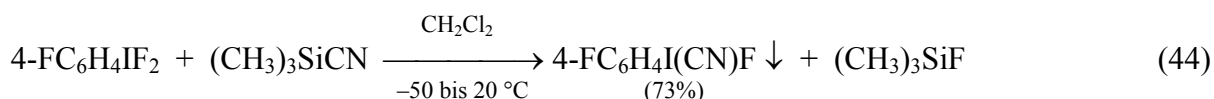
Problematisch bei dieser Reaktion war die Bildung von $C_6F_5IF_2$, C_6F_5I und $C_6F_5I(CN)_2$ neben schwerlöslichem $C_6F_5I(CN)F$. Dabei wurde $C_6F_5I(CN)_2$ nur in sehr geringen Anteilen beobachtet und war vollständig in der Mutterlauge gelöst. In Abhängigkeit von der Verdünnung der Reaktionslösung wurden im Feststoff $C_6F_5I(CN)F$ nach Lösen in CH_2Cl_2 die Substanzen $C_6F_5IF_2$ und C_6F_5I nachgewiesen. Durch Reduktion von $C_6F_5I(CN)_2$, $C_6F_5I(CN)F$ oder $C_6F_5IF_2$ kann C_6F_5I entstehen. Die Ausgangsverbindung $C_6F_5IF_2$ kann a) durch Mitfällung aufgrund schwacher Adduktbildung ($(C_6F_5)FI-F-I(C_6F_5)(CN)F$) zwischen $C_6F_5IF_2$ und $C_6F_5I(CN)F$ in den Feststoff gelangen oder b) durch die Äquilibration von $C_6F_5I(CN)F$ zu $C_6F_5I(CN)_2$ und $C_6F_5IF_2$ (Gl. 58). C_6F_5I wäre dann das Zersetzungsprodukt von $C_6F_5I(CN)_2$ (Gl. 40).

Durch Variation des Lösemittels und der Temperatur konnte die Ausbeute an $C_6F_5I(CN)F$ um 28% auf 60% gesteigert werden (Gl. 43):



Die Verbindung Pentafluorphenyliodcyanidfluorid ist ein weißer Feststoff, schwer löslich in Dichlormethan (1,1 g/L) und CCl_3F und zeigt eine größere thermische Stabilität (DSC: 138 °C; Zers.) als $C_6F_5I(CN)_2$ (DSC: 79 °C; Zers.) und eine kleinere als $C_6F_5IF_2$ (Zers. 307 °C).^[35]

Der vorgestellte Syntheseweg konnte auch auf die Monofluorarylioddifluoride übertragen werden. 3-Fluorphenyliodcyanidfluorid konnte nur im Gemisch mit 3- FC_6H_4I und 3- $FC_6H_4IF_2$ (relative Molprozent: 25%, 68% u. 7%) erhalten werden.^[52] Ebenso konnte 2- $FC_6H_4I(CN)F$ nur im Gemisch mit 2- FC_6H_4I und 2- $FC_6H_4IF_2$ (relative Molprozent: 88%, 9% u. 3%) isoliert werden. Auf dem gleichen Weg wurde kristallines 4-Fluorphenyliodcyanidfluorid in einer Ausbeute von 73% (jedoch rein) isoliert (Gl. 44). Diese Verbindung zersetzte sich bei 105 °C.



Einkristalle von 4-FC₆H₄I(CN)F wurden in Form farbloser Plättchen aus einer CH₂Cl₂-Mutterlauge bei 0 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *Pca*2₁ mit $a = 12,4877(5)$ Å, $b = 5,5054(2)$ Å, $c = 22,7446(10)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1563,69(11)$ Å³ und $Z = 8$. Es liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor.

Die Molekülstruktur von 4-FC₆H₄I(CN)F (Abb. 10) ähnelt der Molekülstruktur von C₆F₅I(CN)F. In beiden Strukturen liegt eine kettenförmige Anordnung mit intermolekularen I--F-Kontakten (keine I--NC-Kontakte) vor. Der I^{III}--F-Kontakt (harte Lewis-Säure/harte Lewis-Base) ist gegenüber dem I^{III}--NC-Kontakt (harte Lewis-Säure/weichere Lewis-Base) bevorzugt.

Die *ipso*-C-I-Bindungen (2,093(9) Å, 2,117(8) Å), die I-F-Bindungen (2,135(5) Å, 2,129(6) Å) und die intermolekularen I--F-Abstände (2,6872(64) Å, 2,7386(57) Å) sind im Fall von 4-FC₆H₄I(CN)F größer als in C₆F₅I(CN)F (*ipso*-C-I: 2,077(3) Å, I-F: 2,110(2) Å, I--F: 2,6438(22) Å). Sowohl in 4-FC₆H₄I(CN)F als auch in C₆F₅I(CN)F sind die I-F-Abstände länger als in C₆F₅IF₂ (1,99(2) Å, gemittelt) und sprechen für ionische Anteile im Sinne der Formulierung [Ar_F(CN)I]F.

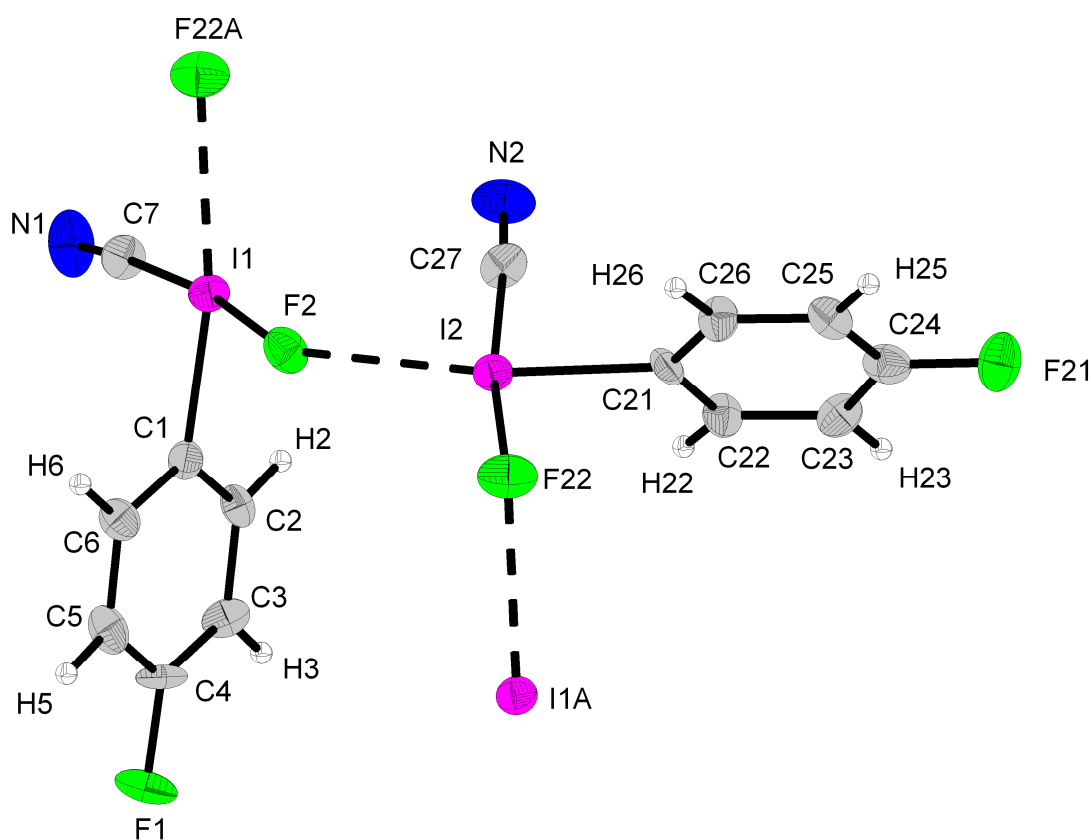
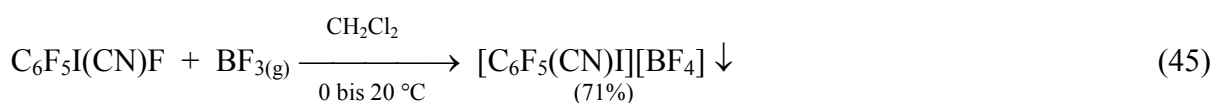


Abbildung 10: Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei 4-FC₆H₄I(CN)F.

Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/°: C(1)-I(1) 2,093(9), C(7)-I(1) 2,114(8), F(2)-I(1) 2,135(5), C(7)-N(1) 1,149(12), C(1)-I(1)-C(7) 89,0(3), C(1)-I(1)-F(2) 84,0(3), C(7)-I(1)-F(2) 172,6(3), I(2)-F(2) 2,7386(57), I(1A)-F(22) 2,6872(64). Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die asymmetrische hypervalente Triade NC-I-F und die fluoridotrope Eigenschaft der Verbindung C₆F₅I(CN)F bieten interessante Voraussetzungen für weitere Umsetzungen.

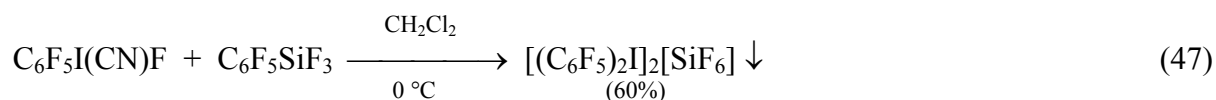
Ab initio Rechnungen (RHF/LANL2DZ)^[85] zeigen, dass Iod-gebundenes Fluor in C₆F₅I(CN)F eine negativere Partialladung (NBO) als die Cyanidgruppe trägt. Die NBO-Analyse (RHF/LANL2DZ)^[85] liefert folgende Werte: F -0,757, CN -0,515, C₆F₅ -0,203 und I 1,474 (Tabelle 19, Anhang). Die Tatsache, dass sowohl das Fluoratom als auch die Cyanidgruppe partiell negativ geladen sind (< -0,5), legt nahe, Reaktionen mit Lewis-Säuren unterschiedlicher Stärke eingehender zu untersuchen. Der größere polare Anteil in der I-F-Bindung im Vergleich zur I-CN-Bindung sollte für die Abstraktion von Fluorid durch mittelstarke Lewis-Säuren förderlich sein. Dies konnte experimentell durch die Umsetzung von C₆F₅I(CN)F mit einem Überschuss an BF₃ (mittelstarke Lewis-Säure) unter Bildung von [C₆F₅(CN)I][BF₄] gezeigt werden. Die Iodoniumverbindung konnte jedoch lediglich im Gemisch mit C₆F₅I isoliert und nicht hinreichend charakterisiert werden.^[52] Erst durch eine Optimierung der Aufarbeitungsmethode konnte [C₆F₅(CN)I][BF₄] (Gl. 45) in einer Ausbeute von 71% isoliert, die thermischen Eigenschaften untersucht und der für Iodoniumverbindungen charakteristische ¹³C-NMR-Verschiebungswert der Cyanidgruppe bestimmt werden:



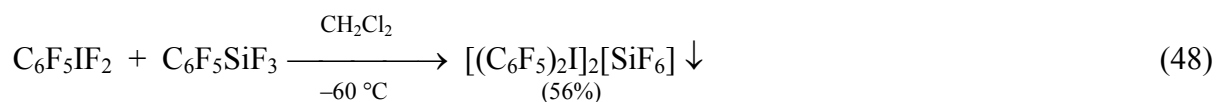
Die Verbindung [C₆F₅(CN)I][BF₄] ist unlöslich in Dichlormethan und gut löslich in CH₃CN. Das Löslichkeitsverhalten unterstreicht den salzartigen Charakter dieser Verbindung. Erstaunlicherweise ist die thermische Stabilität (DSC: 101 °C, Zers.) geringer als jene von C₆F₅I(CN)F. Die analoge Reaktion von C₆F₅I(CN)F mit der im Vergleich zu BF₃ stärkeren Lewis-Säure AsF₅ in Dichlormethan bei -78 °C (Gl. 46, nur isoliertes Produkt) führte zunächst zu einem grünen Feststoff, der nach weiteren Aufarbeitungsschritten seine Farbe von hellgrün nach schwachgelb änderte.



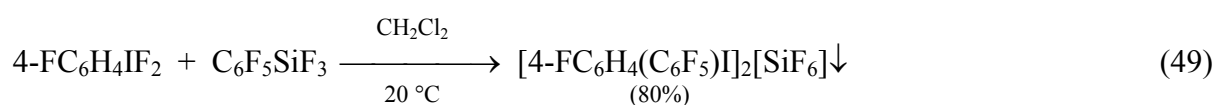
Die zu Beginn intensiv grüne Farbe könnte auf Spuren von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{X}]^{+\cdot}$ -Radikalkationen zurückzuführen sein.^[86-88] Im Gegensatz zur Lewis-Säure BF_3 , ist AsF_5 zusätzlich ein starkes Oxidationsmittel. Die ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung des schwachgelben Produkts im Lösemittel Acetonitril zeigt die Bildung von 74% $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{AsF}_6]$, 20% $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ (trotz intensiven Waschens), 3% einer nicht zuzuordnenden Substanz und 3% $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (relative Molprozent). Bei Reaktionen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit schwächeren Lewis-Säuren als BF_3 (Fluoridaffinität $\text{FA} = 83,1 \text{ kcal/mol}$)^[89] oder AsF_5 ($\text{FA} = 105,9 \text{ kcal/mol}$)^[89] wurden auch solche Säuren ausgewählt, die Organylgruppen am Lewis-sauren Zentrum gebunden hatten. In diesen Fällen wurde keine Abstraktion von Fluorid beobachtet. Jedoch konnte bei einigen Umsetzungen (Organyl = Aryl) eine Fluor/Aryl-Substitution festgestellt werden. Diese Substitution scheint im Wesentlichen von drei Faktoren bestimmt zu werden: 1. von der Acidität der Lewis-Säure, die näherungsweise mit der Fluoridaffinität beschrieben werden kann, 2. von der Abgangsgruppe im anionischen Intermediat der Lewis-Säure und 3. von der Nukleophilie der zu übertragenden Organylgruppe. Die Verbindung $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ reagiert mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ ($\text{FA} = 74,5 \text{ kcal/mol}$)^[85] (1:1,3-Umsetzung) zu dem Salz $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ (Gl. 47, nur isoliertes Produkt):



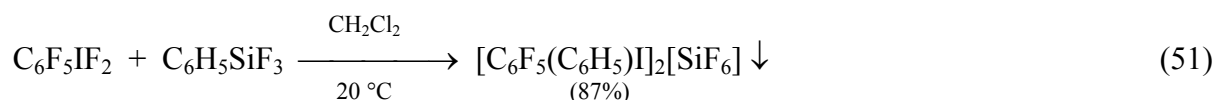
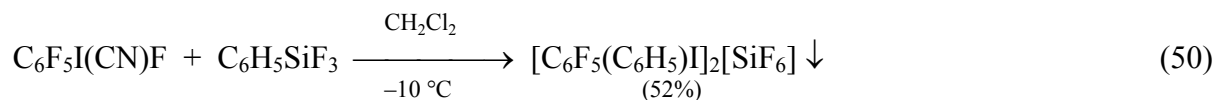
Analog hierzu führt die Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ (1:1-Umsetzung) in Dichlormethan bei $\leq -50\text{ }^\circ\text{C}$ auch zu diesem Produkt (Gl. 48, nur isoliertes Produkt):



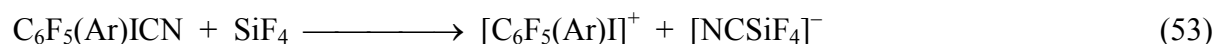
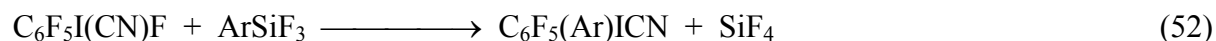
Dementsprechend reagiert $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ (1:1-Umsetzung) zum gemischten Bis(diaryl)iodonium-Salz $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ (Gl. 49, nur isoliertes Produkt):



Ebenso resultiert $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ bei der Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ (Gl. 50, nur isoliertes Produkt) bzw. $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ ($\text{FA} = 57,6 \text{ kcal/mol}$)^[85] (1:1- bzw. 1:2-Umsetzung) (Gl. 51, nur isoliertes Produkt):

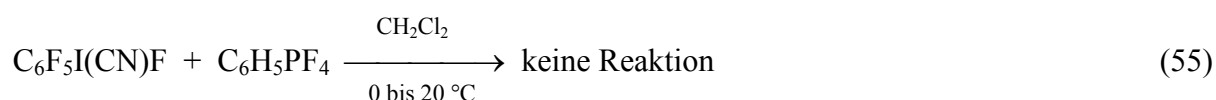


Der Weg hin zu den Verbindungen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ und $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ kann durch drei Reaktionsschritte (Gl. 52 bis 54) beschrieben werden: Danach kann in einer Lewis-Säure unterstützten Substitution intermediär $\text{C}_6\text{F}_5(\text{Ar})\text{ICN}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$ o. C_6H_5) gebildet werden, neben SiF_4 als Coprodukt. Nachfolgend kann SiF_4 (wie BF_3 durch Reaktion mit 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$) Cyanid aus $\text{C}_6\text{F}_5(\text{Ar})\text{ICN}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$ o. C_6H_5) abstrahieren. Schließlich kann das einfach negativ geladene Anion $[\text{NCSiF}_4]^-$ zum zweifach negativ geladenen Anion $[\text{SiF}_6]^{2-}$ und „ $\text{SiF}_2(\text{CN})_2$ “ äquilibrieren.

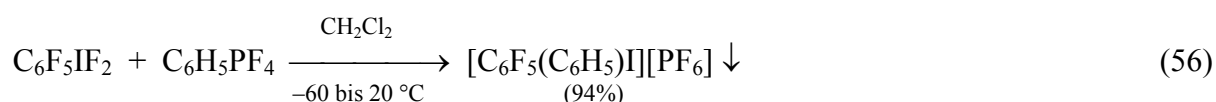


Die Triebkraft dieser Reaktion wäre u.a. also der Gewinn an Gitterenergie mit dem zweifach negativ geladenen Anion $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

Erstaunlicherweise zeigt $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit dem stärker aciden Phosphoran $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ ($\text{FA} = 81,5 \text{ kcal/mol}$)^[85] bei 1:1^[52] oder 1:2-Verhältnis keine Reaktion in CH_2Cl_2 bei 0 °C (Gl. 55), während das verwandte Molekül $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit der gleichen Lewis-Säure zu $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$ (1:2-Umsetzung) reagiert (Gl. 56):



aber:

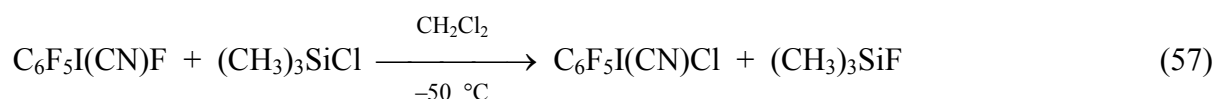


Die Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ im schwach koordinierenden Lösemittel CH_2Cl_2 zeigt unterhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ keinen Hinweis auf Adduktbildung zwischen den beiden Reagenzien. Die Kopplungskonstante $^1J(^{19}\text{F}, ^{31}\text{P})$ ist mit 957 Hz typisch für nicht koordiniertes Phosphoran.^[90] Oberhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ kollabiert das Dublett der PF_4 -Gruppe im Phosphoran zu einem Singulett mit einer Halbwertsbreite von 762 Hz (1:1-Umsetzung) bzw. 714 Hz (1:2-Umsetzung). Kopplungskonstanten $^1J(^{19}\text{F}, ^{31}\text{P})$ im Bereich von 840 bis 880 Hz sind charakteristisch für die Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ -Basenaddukten.^[90]

Die experimentellen Daten legen nahe, dass unterhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ die intermolekulare Wechselwirkung (I--F) von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ die intermolekulare Wechselwirkung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit der Lewis-Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ verhindert. Oberhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ können aus den NMR-spektroskopischen Daten keine Rückschlüsse gezogen werden, ob $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ über den F- oder den N-Terminus an das Phosphoranmolekül koordiniert vorliegt.

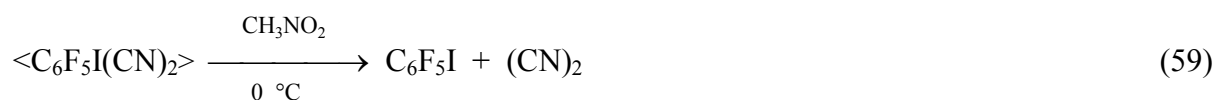
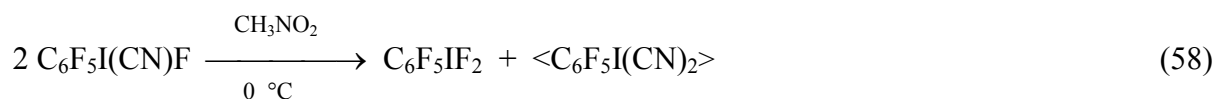
In Gegenwart von schwach saurem $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ ($\text{FA} = 49,2\text{ kcal/mol}$)^[85] erfolgt mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ keine Reaktion in CH_2Cl_2 bei $20\text{ }^\circ\text{C}$. Der im Vergleich zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ elektronenreichere Aromat in $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ reagiert ebenfalls nicht mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$.

Während $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ oder $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ ($\text{FA} = 58,0\text{ kcal/mol}$)^[85] lediglich unter Reduktion zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ reagieren, führt die Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit der im Vergleich zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ leicht acideren Lewis-Säure $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ($\text{FA} = 53,7\text{ kcal/mol}$)^[85] unter F/Cl-Substitution zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}$ (Gl. 57):



Neben $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}$ (rel. Molprozent: 89%) wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch $\text{C}_6\text{F}_5\text{ICl}_2$ ^[38] (rel. Molprozent: 11%) nachgewiesen. Im Fall von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}$ sprechen die Löslichkeit in CH_2Cl_2 , die Lage der CN-Valenzschwingung im Raman-Spektrum und der ^{19}F -NMR-Verschiebungswert des *para*-F-Signals bei $-142,2\text{ ppm}$ für eine Molekülverbindung mit polarer I-Cl-Bindung.

Als Verbindung mit unsymmetrischer hypervalenter Bindung zeigt $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit seiner Fluoridonor- wie auch Fluoridakzeptor-Eigenschaft bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in den Lösemitteln CH_3CN oder CH_3NO_2 die Neigung zur Äquilibrierung bzw. Symmetrisierung (langsame Reaktion, Gl. 58). ^{19}F -NMR-spektroskopisch kann nur die Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ beobachtet werden. Da parallel zum Anstieg von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ auch $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ ansteigt, wird gefolgert, dass in einem internen Redoxprozess $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ entsteht (Gl. 59):



3.1.3 Multikern-magnetische Resonanz- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an Mono- und Perfluoraryl iod(III)-cyaniden

Die NMR-Spektroskopie ist eine wichtige Methode zur Charakterisierung dieser Verbindungen in Lösung. Zur ^{19}F -NMR-spektroskopischen Verfolgung von Veränderungen am Iod(III)atom von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IX}_2$ in Lösung kann die Perfluorarylgruppe als Sonde eingesetzt werden. Der polarisierende Einfluss des Iod(III)atoms auf das π -System der C_6F_5 -Gruppe wirkt sich am stärksten auf das *para*-Fluoratom aus. Der induktive Effekt der IX_2 -Gruppe spiegelt sich in der Lage der Resonanz des *meta*-Fluoratoms wieder. Die Anzahl der am Iodatom gebundenen Substituenten sowie andere sterische Einflüsse am Iod(III)atom wirken sich insbesondere auf die NMR-Verschiebungswerte der *ortho*-Fluoratome aus.

Um NMR-Daten von ionischen und neutralen Iod(III)verbindungen vergleichen zu können, muss zunächst ein geeignetes Lösemittel für die beiden Klassen gefunden werden. Ein solches ist z.B. CH_3CN , welches mit seinem basischen Charakter und der Fähigkeit zur Koordination am elektrophilen Iodatom elektronische Effekte, die auf das Iod(III)atom einwirken, in geringem Umfang abpuffert.

Der Vergleich der ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte (Tab. 1) von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ und $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$ in CH_3CN zeigt dennoch deutlich, dass im Fall von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$ eine Iodoniumverbindung vorliegt, während die Substanzen $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ einen überwiegend molekularen Charakter besitzen. So erscheint im Lösemittel CH_3CN das *para*-Fluor-Signal in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ um 4,9 ppm abgeschirmt als im Kation von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$ und um 2,0 ppm abgeschirmt als im Molekül $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$. Dieser Effekt ist auf den stärker polarisierenden Einfluss des Iod(III)atoms auf das π -System der C_6F_5 -Gruppe im $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}]^+$ -Kation als in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ zurückzuführen. Im Fall von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ erscheinen beim Übergang vom schwach koordinierenden Lösemittel CH_2Cl_2 zum stark koordinierenden Lösemittel CH_3CN die *para*-Fluor-Signale

abgeschirmter. Dieser Lösemiteleinfluss ist in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ ausgeprägter als in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$. Die Resonanz für das an Iod gebundene Fluoratom in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ wird in CH_3CN bei $-53,2$ ppm, also um $107,4$ ppm hochfrequenter gefunden als für die beiden an Iod gebundenen Fluoratome in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$. Das Iod-gebundene Fluoratom in $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$ erscheint $16,5$ ppm tieffrequenter als in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$. Dieser Befund lässt sich auf den elektronenreicheren Aromaten in der Monofluoraryl iodverbindung zurückführen. Das I-F-Signal in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ ist im Vergleich zu dem Oligomer $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ um ≈ 40 ppm tieffrequent verschoben. Diese Beobachtung spricht für den hypervalenten Charakter der NC-I-F-Bindung.^[34] Die in Lösung recht instabile Verbindung $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}$ wurde bei -50 °C in CH_2Cl_2 untersucht. Trotz dieser unterschiedlichen Messtemperatur ist ein Vergleich der ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ in Dichlormethan möglich. Das NMR-Signal für das *para*-Fluoratom in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}$ ist um $1,9$ ppm entschirmt im Vergleich zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ und um $0,5$ ppm abgeschirmt im Vergleich zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$. Diese Daten rechtfertigen es, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}$ als überwiegend molekulare Verbindung zu betrachten.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte (Tab. 2) von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ und $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$ in den Lösemitteln CH_3CN oder CH_3NO_2 unterstützen die Schlüsse aus den ^{19}F -NMR-Daten. Das C^1 -Atom in $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$ erscheint im Vergleich zu den C^1 -Atomen in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ um $6,9$ ppm bzw. $8,4$ ppm tieffrequent verschoben. Das C^4 -Atom im $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}]^+$ -Kation unterscheidet sich weniger vom C^4 -Atom der beiden Vergleichsverbindungen und ist leicht hochfrequent verschoben. Deutliche Unterschiede werden für die ^{13}C -NMR-Werte der CN-Signale beobachtet. In $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ sind die beiden CN-Gruppen äquivalent und erscheinen als Singulett bei $107,7$ ppm. Im Vergleich hierzu sind die $\text{I}(\text{CN})_2$ -Gruppen in 3- und 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ um $0,5$ ppm hochfrequent verschoben. In $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$ ist das Singulett für die CN-Gruppe mit $67,8$ ppm stark abgeschirmt und vergleichbar mit der Lage der CN-Signale in den von Zhdankin beschriebenen Iodoniumverbindungen $[4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ ($69,4$ ppm) und $[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CN})\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ ($70,6$ ppm).^[55] Die positive Ladung auf dem Iod(III)atom im Iodoniumkation polarisiert die Dreifachbindung der CN-Gruppe stark. $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ nimmt mit seinem ^{13}C -NMR Verschiebungswert von $89,5$ ppm eine ‚Mittelstellung‘ zwischen den beiden vorher diskutierten Perfluoraryl iodcyaniden ein und ist kaum zu unterscheiden von dem CN-Signal in 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit $89,2$ ppm. Eine $^2J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ -Kopplung über das Iodatom in $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ und 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$ wird nicht beobachtet.

Tabelle 1: ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}^{\text{III}}$ -Verbindungen und verwandten Iodverbindungen.

Verbindung	Lsm.	Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	$o\text{-F}$ [ppm]	$p\text{-F}$ [ppm]	$^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5})$	$^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6})$	$m\text{-F}$ [ppm]	I-F	$[\text{BF}_4]^-$ [ppm]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$	CH_2Cl_2	-10	-123,0	-141,7	21 Hz	6 Hz	-154,6	-	-
	CH_3CN	0	-123,1	-143,0	20 Hz	6 Hz	-155,1	-	-
	CH_3NO_2	-20	-122,6	-143,1	21 Hz	6 Hz	-155,3	-	-
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$	CH_2Cl_2	0	-122,8	-144,1	21 Hz	5 Hz	-156,3	-53,7	-
	CH_3CN	0	-123,0	-145,0	20 Hz	5 Hz	-156,3	-53,2	-
	CH_3NO_2	0	-122,3	-144,8	20 Hz	5 Hz	-156,4	-55,5 ^{a)}	-
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}^{\text{b)}$	CH_2Cl_2	-50	-122,3	-142,2	21 Hz	6 Hz	-154,6	-	-
	$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$	0	-119,6	-140,1	20 Hz	7 Hz	-154,8	-	-147,6
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$	CH_3CN	24	-122,9	-144,5	20 Hz	5 Hz	-157,0	-160,6	-
	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$	24	-120,4	-141,4	20 Hz	7 Hz	-155,7	-	-148,6
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	CH_3CN	24	-120,2	-153,6	19 Hz	2 Hz	-160,4	-	-

^{a)} $\Delta\nu_{1/2} = 13 \text{ Hz}$ ^{b)} mit $\text{C}_6\text{F}_5[\text{Cl}]_2^{[\text{38}]}$ (11%) verunreinigt: -122,3 (m, 2F, $o\text{-C}_6\text{F}_5$), -143,1 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 22 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6 \text{ Hz}$, 1F, $p\text{-C}_6\text{F}_5$), -155,4 (m, 2F, $m\text{-C}_6\text{F}_5$)

Tabelle 2: ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte von $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}^{\text{III}}$ -Verbindungen und verwandten Iodverbindungen.

Verbindung	Lsm.	Temp. [°C]	C^1 [ppm]	$\text{C}^{2,6}$ [ppm]	$J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^{2,6})$	$\text{C}^{3,5}$ [ppm]	$J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5})$	C^4 [ppm]	$J(\text{C}^4, \text{F}^4)$	CN [ppm]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$	CH_3NO_2	-20	97,7	146,5	254 Hz	139,2	256 Hz	146,9	260 Hz	107,7
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}^{\text{a)}$	CH_3NO_2	0	99,2	146,2	-	139,0	-	146,5	-	89,5
$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$	CH_3CN	0	90,8	146,6	256 Hz	138,7	256 Hz	147,3	262 Hz	67,8
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$	CH_3CN	24	103,4	146,0	259 Hz	137,9	254 Hz	145,2	252 Hz	-
	CH_3NO_2	24	103,6	146,5	261 Hz	138,2	256 Hz	145,6	253 Hz	-
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$	CD_3CN	24	88,4	147,7	255 Hz	138,9	256 Hz	147,5	261 Hz	-
	CH_3CN	24	66,9	147,4	242 Hz	137,3	255 Hz	141,6	252 Hz	-
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$	CH_3NO_2	-20	122,9	123,1 / 131,8 ^{b)}	-	163,9 / 135,2 ^{c)}	254 Hz	121,1	-	108,2
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$	CH_3NO_2	-10	118,4	138,5	-	121,2	-	165,8	253 Hz	108,2
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$	CH_2Cl_2	24	115,7	135,1	-	119,3	-	164,3	254 Hz	89,2

^{a)} $^{13}\text{C}\{^1\text{F}\}$ -NMR, ^{b)} C^6 , ^{c)} C^5

Raman-spektroskopisch werden Zuordnungsvorschläge für die C-I, $C\equiv N$ und I-F-Schwingungen in den Fluoraryl(iod)cyaniden getroffen. Die CN-Banden der Verbindungen $C_6F_5I(CN)_2$, $C_6F_5I(CN)F$ und $[C_6F_5(CN)I][BF_4]$ erscheinen bei 2141/2151, 2165 und 2184 Wellenzahlen (Tab. 3). Dieser Verlauf von kleineren zu größeren Wellenzahlen geht parallel mit dem Übergang von der Molekül- zur Iodoniumverbindung. In $[C_6F_5(CN)I][BF_4]$ ist die CN-Gruppe stark polarisiert (siehe ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung) und die Verschiebung zu größeren Wellenzahlen entspricht einer Verstärkung der CN-Bindung. Die Polarisierung der Dreifachbindung nimmt beim Übergang über $C_6F_5I(CN)F$ nach $C_6F_5I(CN)_2$ ab. Die Lage der CN-Valenzschwingung in $C_6F_5I(CN)F$ entspricht dabei mehr der Molekülverbindung $C_6F_5I(CN)_2$ als jener im Iodoniumkation $[C_6F_5(CN)I]^+$ und unterstützt auch mit dieser Methode die Beschreibung von $C_6F_5I(CN)F$ als Molekülverbindung.

Zum einen können die beiden Signale bei 2141 cm^{-1} und 2151 cm^{-1} in $C_6F_5I(CN)_2$ der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung, oder – unter Berücksichtigung der Molekülstruktur – der verbrückenden und terminalen CN-Gruppe zugeordnet werden.

Die C-I-Valenzschwingungen der Verbindungen $C_6F_5I(CN)_2$, $C_6F_5I(CN)F$ und $[C_6F_5(CN)I][BF_4]$ erscheinen bei 200, 205 und 204 cm^{-1} . Die IF-Valenzschwingung in $C_6F_5I(CN)F$ liegt bei 410 cm^{-1} und ist damit deutlich kleiner als die symmetrische F-I-F-Valenzschwingung in $C_6F_5IF_2$ bei 533 cm^{-1} . Von den vier Raman-aktiven Schwingungen des $[BF_4]^-$ -Anions^[83] in $[C_6F_5(CN)I][BF_4]$ kann lediglich die totalsymmetrische Valenzschwingung bei 759 Wellenzahlen zweifelsfrei beobachtet und zugeordnet werden.

In den Monofluoraryl(iod)cyaniden weichen die C-I-Valenzschwingungen nur geringfügig von den C-I-Valenzschwingungen der entsprechenden Monofluoriodbenzene ab (max. um 9 cm^{-1}). Die beiden CN-Schwingungen in den Monofluorphenyliodidcyaniden sind jeweils zu niedrigeren Energien relativ zu $C_6F_5I(CN)_2$ verschoben. Die I-F-Valenzschwingung bei 403 cm^{-1} und die CN-Valenzschwingung bei 2160 cm^{-1} in $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I(CN)F}$ sind im Vergleich zu $C_6F_5I(CN)F$ um nur 7 bzw. 5 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben und sprechen, wie im Fall von $C_6F_5I(CN)F$, für das Vorliegen von Molekülverbindungen mit einem partiellen Aryl(cyano)iodonium-Charakter.

Tabelle 3: Raman-spektroskopische Daten von *ipso*-C-I-, I-CN- und I-F-Valenzschwingungen bei Fluoraryl iodcyaniden und den entsprechenden Fluoriodbenzenen.

Verbindung	Temp. [°C]	$\bar{\nu}(\text{C-I}) [\text{cm}^{-1}]$	$\bar{\nu}(\text{CN}) [\text{cm}^{-1}]$	$\bar{\nu}(\text{I-F}) [\text{cm}^{-1}]$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$	−60 °C	200	2141/2151	-
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$	20 °C	205	2165	410
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}^{\text{a)}$	−23 °C	197	2156	-
$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$	20 °C	204	2184	-
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	20 °C	204	-	-
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$	−60 °C	252	2135/2143	-
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$	20 °C	252	-	-
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$	−25 °C	258	2130/2149	-
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$	20 °C	259	-	-
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$	20 °C	240	2160	403
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$	−20 °C	236	2134/2153	-
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$	20 °C	245	-	-

^{a)} mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{ICl}_2$ (11%) verunreinigt

3.2 Mono- und Perfluoraryliod(III)difluorid-N-Basenaddukte

3.2.1 Synthesen, Eigenschaften und Strukturen von N-Basenaddukten der Moleküle $C_6F_5IF_2$ und $x-FC_6H_4IF_2$ ($x = 2, 3, 4$)

[91]

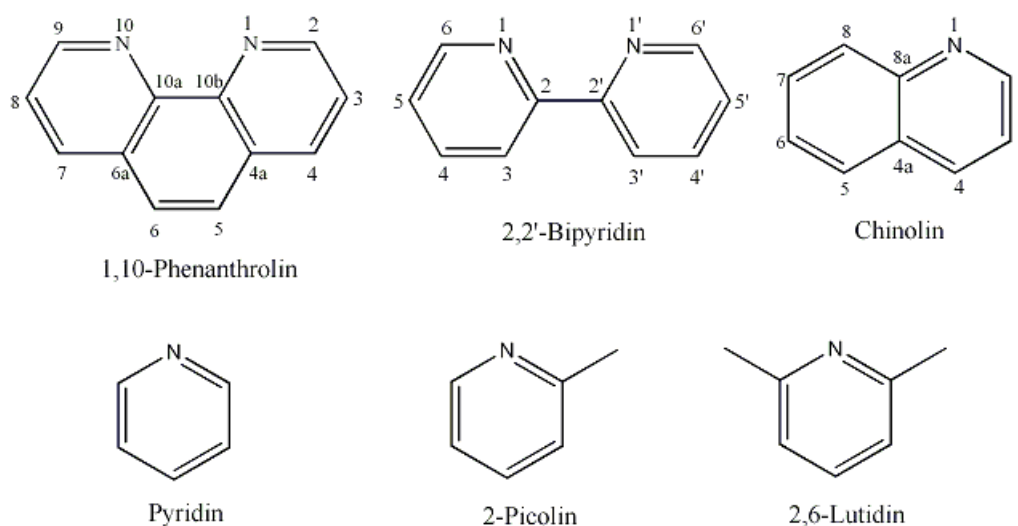
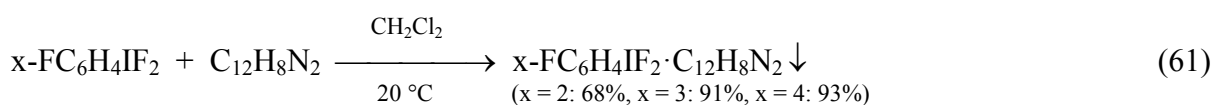
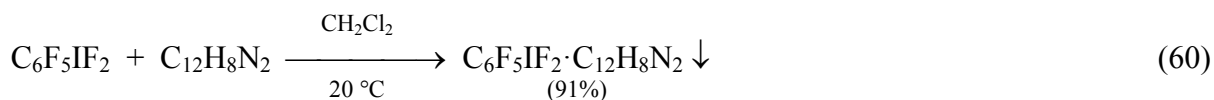
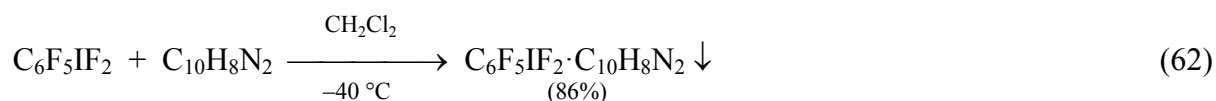


Abbildung 11: Übersicht über die N-Basen, die zur Adduktbildung mit $C_6F_5IF_2$ und $x-FC_6H_4IF_2$ ($x = 2, 3, 4$) eingesetzt wurden.

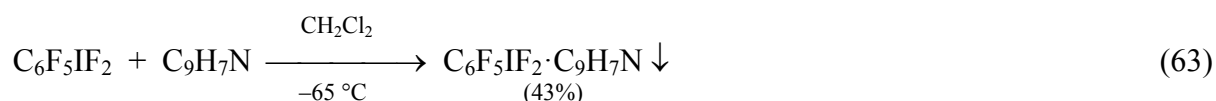
Lösungen der Fluorarylioddifluoride $C_6F_5IF_2$ und $x-FC_6H_4IF_2$ (2, 3, 4) im schwach koordinierenden Lösemittel Dichlormethan reagieren mit äquimolaren Mengen an 1,10-Phenanthrolin zu den entsprechenden 1:1-Addukten. Während die N-Basenaddukte mit $C_6F_5IF_2$ und $x-FC_6H_4IF_2$ ($x = 3, 4$) bei 20 °C in Form weißer Feststoffe aus farblosen Lösungen ausfallen, muss im Fall der besser löslichen Verbindung $2-FC_6H_4IF_2 \cdot C_{12}H_8N_2$ zunächst das Lösemittel im Vakuum entfernt werden, bevor das weiße Produkt als Feststoff nach Waschen mit *n*-Pentan isoliert werden kann (Gl. 60 u. 61):



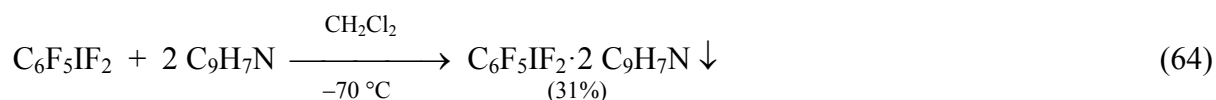
Bei der Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit 2,2'-Bipyridin resultiert bei 20 °C eine orangefarbene Lösung, aus der beim Abkühlen auf –40 °C das weiße 1:1-Addukt ausfällt und isoliert werden kann (Gl. 62):



Bei der äquimolaren Zugabe der monodentaten N-Base Chinolin zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ /Dichlormethan-Lösung ergibt sich bei 20 °C zunächst eine orange- bis braunfarbene Lösung. Beim Abkühlen dieser Lösung auf –65 °C fällt das 1:1-Addukt verunreinigt aus. Das Addukt kann in reiner Form als weißer Feststoff nach Extraktion mit *n*-Hexan und anschließender Kristallisation bei 0 °C erhalten werden (Gl. 63).



Bei der 1:2-Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit Chinolin wird primär ein lilafarbener Feststoff aus einer lilafarbenen Lösung bei –70 °C isoliert. Nach gleicher Aufarbeitung wie zuvor kann das 1:2-Addukt als weißer Feststoff erhalten werden (Gl. 64).



Das molare Verhältnis von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ zu Chinolin wurde in beiden Addukten u.a. ^{19}F - und ^1H -NMR-spektroskopisch nach Zugabe des Integrationsstandard 1,3,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_3$ abgesichert.

Die thermische Stabilität der N-Basenaddukte (Tab. 4) unterscheidet sich deutlich von den unkoordinierten Iod(III)verbindungen. Die N-Basenaddukte der Fluorarylioddifluoride weisen im Vergleich zu den entsprechenden unkoordinierten Fluorarylioddifluoriden höhere Schmelzpunkte auf, zersetzen sich jedoch bei niedrigeren Temperaturen als diese. Die N-Basenaddukte $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ zersetzen sich bei der gleichen Temperatur (198 °C). Die geringeren thermischen Stabilitäten von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ sprechen für schwächere I--N-Koordination im Vergleich zu den Addukten mit zweizähnig chelatisierenden N-Basen.

Tabelle 4: Thermische Stabilitäten von ausgewählten N-Basenaddukten, ihren unkoordinierten I^{III}-Verbindungen und verwandten I^{III}-Verbindungen.

Verbindung	Smp.[°C]	Zers. [°C]
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂ [#]	-	198
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₁₀ H ₈ N ₂ [#]	111	198
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₉ H ₇ N [*]	50	80
C ₆ F ₅ IF ₂ ·2 C ₉ H ₇ N [*]	50	80
C ₆ F ₅ IF ₂	46-47 ^{a)}	307 ^{a)}
2-FC ₆ H ₄ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂ [*]	129	n.b.
2-FC ₆ H ₄ IF ₂	61 ^{b)}	238 ^{b)}
3-FC ₆ H ₄ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂ [#]	146	147
3-FC ₆ H ₄ IF ₂	75-76 ^{c)}	202 ^{b)}
4-FC ₆ H ₄ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂ [#]	147	149
4-FC ₆ H ₄ IF ₂	103 ^{c)}	205 ^{b)}
IF ₃	-	-28 ^{d)}

Durch DSC-Messungen (T_{Onset}) oder * durch visuelle Schmelzpunktbestimmungen erhalten.

a) [35], b) [92], c) [93], d) [4]

Einkristalle von C₆F₅IF₂·C₁₂H₈N₂ wurden aus einer bei 60 °C gesättigten Dichlormethan-Lösung bei 20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c* mit $a = 22,0333(8)$ Å, $b = 21,9268(8)$ Å, $c = 29,1927(11)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 108,588(1)^\circ$, $V = 13367,9(9)$ Å³ und $Z = 32$. Beachtenswert bei dieser Struktur ist das große Zellvolumen. Es liegen vier kristallographisch unabhängige Moleküle vor. Im Addukt C₆F₅IF₂·C₁₂H₈N₂ (Abb. 12) ist jedes Iodatome von der planaren zweizähnigen Base 1,10-Phenanthrolin, von den beiden hypervalent gebundenen Fluoratomen und dem *ipso*-C-Atom der Arylgruppe umgeben. Damit ergibt sich die Koordinationszahl fünf und eine annähernd pentagonal planare Umgebung des Iod(III)atoms, vergleichbar mit jener in IF₃,^[8] wenn die zwei signifikanten intermolekularen I-F-Kontakte zu zwei benachbarten Molekülen einbezogen werden.^[8]

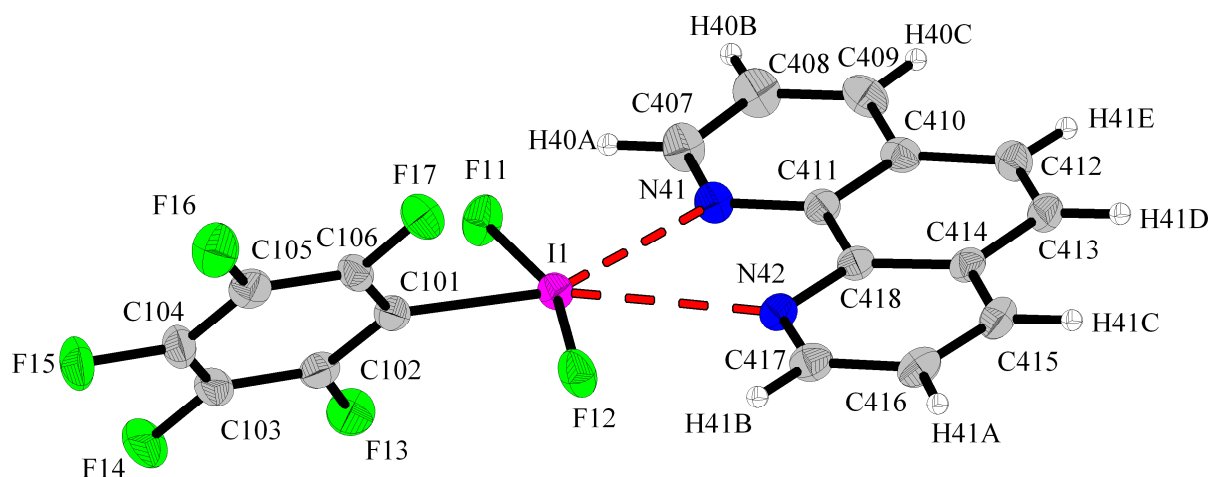


Abbildung 12: Molekülstruktur und Nummerierungsschema bei $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$.

Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/°: C(101)-I(1) 2,105(3), F(11)-I(1) 2,0047(15), F(12)-I(1) 2,0065(15), I(1)-N(41) 2,8248(26), I(1)-N(42) 2,8085(21), F(11)-H(40A) 2,3154(19), F(12)-H(41B) 2,2848(17), C(101)-I(1)-F(11) 80,93(8), C(101)-I(1)-F(12) 80,22(8), F(11)-I(1)-F(12) 161,07(7), N(41)-I(1)-N(42) 58,27(6). Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ vorliegenden vier kristallographisch unabhängigen N-Basenaddukte zeigen folgende Gemeinsamkeiten:

1. Die Abstände *ipso*-C-I sind größer (2,105(2) Å, gemittelt) als in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (2,068(3) Å, gemittelt).
2. Die Abstände I-F ähneln (2,006(2) Å, gemittelt) denen in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (1,99(2) Å, gemittelt).
3. Es werden starke I-N-Kontakte (2,83(1) Å, gemittelt) beobachtet.
4. Die N-I-N-Bisswinkel betragen durchschnittlich 58,0(1)°.

Die experimentell bestimmten Strukturdaten sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten für die N-Basenaddukte in der Gasphase (Tab. 5). Sogar der experimentell ermittelte F-I-F-Winkel in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (161,43(15)°, gemittelt) weicht nur geringfügig vom berechneten F-I-F-Winkel (160,1°) ab und ist kleiner als der entsprechende Winkel in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (exp.: 171,0(4)°, mit intermolekularen Kontakten; berechnet: 166°, isoliertes Molekül).

Tabelle 5: Berechnete geometrische Parameter und natürliche Atomladungen (NBO-Analyse) von $\text{Ar}_f\text{IX}_2\cdot\text{N}$ -Basenaddukten.

Verbindung	Abstände und Winkel					NBO Analyse (RHF/LANL2DZ)			
	$\text{C}^1\text{-I}/\text{\AA}$	$\text{I-X}/\text{\AA}$	$\text{I-N}/\text{\AA}$	$\angle \text{X-I-X}/^\circ$	$\angle \text{C}^1\text{-I-N}/^\circ$	C^1	I	X	N
						Ar_f			N-base
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	2,104	2,033	2,883	160,1	151,2	-0,434	1,777	-0,744	-0,593 ^{b)}
					151,2	-0,335			0,046
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	2,103	2,031	2,901	160,1	151,7	-0,434	1,776	-0,743	-0,598 ^{c)}
					151,7	-0,332			0,042
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	2,088	2,015	2,970	166,0	159,2	-0,440	1,734	-0,730	-0,621 ^{e)}
		2,021				-0,281		-0,735	0,019
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	2,089	2,014	2,951	164,9	156,2	-0,437	1,734	-0,729	-0,623 ^{f)}
		2,021				-0,288		-0,735	0,019
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot 2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$	2,094	2,024	3,077	160,1	143,8	-0,430	1,764	-0,738	-0,604 ^{f)}
		2,025	3,082		143,6	-0,311		-0,738	0,023 ^{g)}
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2\text{-(CH}_3\text{)C}_5\text{H}_4\text{N}$	2,089	2,014	2,955	165,4	158,3	-0,439	1,734	-0,729	-0,650 ^{h)}
		2,022				-0,290		-0,736	0,021
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot 2,6\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	2,087	2,017	3,089	165,6	180,0	-0,440	1,732	-0,731	-0,667 ⁱ⁾
						-0,286			0,016
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	2,082	2,012	3,092	165,0	180,0	-0,437	1,730	-0,728	-0,493 ^{j)}
						-0,281			0,006
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$	2,084	2,006	3,015	164,8	167,9	-0,441	1,746	-0,721	-0,532 ^{j,k)}
		2,028	5,518		125,9	-0,284		-0,745	0,003 ^{l)}

C ₆ F ₅ IF ₂	2,079	2,003	-	166,4	-	-0,428 -0,235	1,673	-0,719	-	-
4-FC ₆ H ₄ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	2,152	2,034	3,089	167,7	153,3	-0,342 -0,178	1,666	-0,751	-0,562 ^{b)} 0,014	-65,9
4-FC ₆ H ₄ IF ₂	2,149	2,014	-	171,2	-	-0,303	1,550	-0,736	-	-
4-FC ₆ H ₄ I(CN) ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	2,137	2,254	3,290	166,5	154,7	-0,289	1,289	-0,601	-0,558 ^{b)}	-58,1
4-FC ₆ H ₄ I(CN) ₂	2,155	2,239	-	171,7	-	-0,248	1,178	-0,585	-	-

^{a)} $\Delta\text{HF}(\text{Koord.}) = \text{HF}(\text{Ar}_f\text{IX}_2\cdot\text{N-base}) - (\text{HF}(\text{Ar}_f\text{IX}_2) + \text{HF}(\text{N-Base}))$. ^{b)} NBO(N-Atom) der unkoordinierten N-Base -0,493. ^{c)} NBO(N-Atom) der unkoordinierten N-Base (*cis*-Konformation, lokales Minimum) -0,514. ^{d)} Berechnet mit 2,2'-bipy in *cis*-Konformation (lokales Minimum); mit 2,2'-bipy im Grundzustand (*trans*-Konformation) $\Delta\text{HF}(\text{Koord.}) = -58,6$ kJ/mol. ^{e)} NBO(N-Atom) der unkoordinierten N-Base -0,530. ^{f)} NBO(N-Atom) der unkoordinierten N-Base -0,537. ^{g)} Summe der NBO Werte für beide py, individuelle NBO-Werte: 0,011 für beide koordinierte py. ^{h)} NBO(N-Atom) der unkoordinierten N-Base -0,567. ⁱ⁾ NBO(N-Atom) der unkoordinierten N-Base -0,597. ^{j)} NBO(N-Atom) der unkoordinierten N-Base -0,406. ^{k)} NBO(N-Atom) von sehr schwach koordiniertem CH₃CN -0,483. ^{l)} Summe der NBO-Werte für beide CH₃CN, individuelle NBO-Werte: 0,007 (stark koordiniertes CH₃CN), -0,004 (schwach koordiniertes CH₃CN). ^[85]

In dem literaturbekannten Phenanthrolinaddukt $[(C_6H_5)_2I \cdot C_{12}H_8N_2][BF_4] \cdot 0,5 CH_2Cl_2$ liegen im Vergleich zu $C_6F_5IF_2 \cdot C_{12}H_8N_2$ deutlich längere I--N-Kontakte mit 2,925(4) Å und 3,164(4) Å vor.^[71] Die zunächst unerwartet langen Kontakte zum Iodoniumkation lassen sich durch einen zusätzlichen I--F-Kontakt zum $[BF_4]^-$ -Anion (Kation-Anion-Wechselwirkung) erklären.

Einkristalle von $C_6F_5IF_2 \cdot C_{10}H_8N_2$ wurden aus einer Acetonitril-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P-1$ mit $a = 7,2338(6)$ Å, $b = 9,0312(7)$ Å, $c = 13,3352(10)$ Å, $\alpha = 109,159(1)^\circ$, $\beta = 102,962(2)^\circ$, $\gamma = 93,238(1)^\circ$, $V = 793,91(11)$ Å³ und $Z = 2$. Es liegt ein kristallographisch unabhängiges Molekül vor.

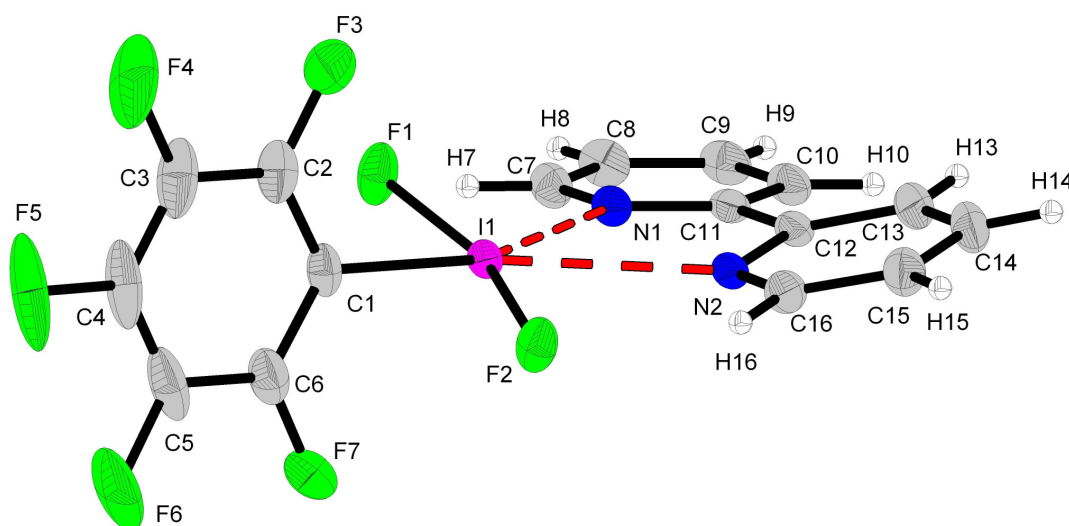


Abbildung 13: Molekülstruktur und Nummerierungsschema bei $C_6F_5IF_2 \cdot C_{10}H_8N_2$.

Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/°: C(1)–I(1) 2,115(3), F(1)–I(1) 2,0031(18), F(2)–I(1) 2,0073(17), I(1)–N(1) 2,7863(22), I(1)–N(2) 2,7968(21), F(1)–H(7) 2,3640(17), F(2)–H(16) 2,3414(18), C(1)–I(1)–F(1) 79,46(9), C(1)–I(1)–F(2) 79,22(9), F(1)–I(1)–F(2) 158,63(8), N(1)–I(1)–N(2) 58,16(7). Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In $C_6F_5IF_2 \cdot C_{10}H_8N_2$ (Abb. 13) liegen im Vergleich zu $C_6F_5IF_2 \cdot C_{12}H_8N_2$ kürzere I--N-Kontakte (2,792(4) Å, gemittelt) vor, die einen kleineren Bindungswinkel F–I–F (158,63(8)° gegenüber 161,43(15)°, gemittelt) zur Folge haben. Der Bisswinkel N–I–N beträgt 58,16(7)° und ist ähnlich wie in $C_6F_5IF_2 \cdot C_{12}H_8N_2$ (58,0(1)°, gemittelt). Die beiden Ringe in 2,2'-Bipyridin sind

bezogen auf die C²-C^{2'}-Bindung um 13,4(1)° gegeneinander tordiert. Die Abstände *ipso*-C-I (2,115(3) Å) und I-F (2,01(1) Å, gemittelt) sind vergleichbar mit den Werten im 1,10-Phenanthrolinaddukt.

In beiden zweizähligen N-Basenaddukten werden zum einen keine intermolekularen Wechselwirkungen der F-I-F-Triade mit benachbarten Iod(III)atomen beobachtet, zum anderen ist das Iod(III)atom fünffach koordiniert. Die beiden Iod-gebundenen Fluoratome der F-I-F-Triaden weisen F--H-Kontakte zu zwei Wasserstoffatomen von C-H-Bindungen der N-Base auf. Diese Kontakte liegen bei C₆F₅IF₂·C₁₂H₈N₂ und C₆F₅IF₂·C₁₀H₈N₂ mit *ca.* 2,30(1) Å (gemittelt) und *ca.* 2,35(1) Å (gemittelt) unterhalb der Summe der F-H-van-der-Waals-Radien (2,67 Å).^[84]

Einkristalle von C₆F₅IF₂·C₉H₇N wurden aus einer *n*-Pentan-Lösung bei 0 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P*-1 mit *a* = 7,3199(11) Å, *b* = 14,236(2) Å, *c* = 14,743(2) Å, α = 83,097(3)°, β = 77,322(3)°, γ = 89,980(3)°, *V* = 1487,5(4) Å³ und *Z* = 4.

Es liegen drei kristallographisch unabhängige Moleküle vor.

Während ein C₆F₅IF₂-Molekül schwach von einer Chinolin-Base koordiniert wird (Abb. 14), bildet das zweite C₆F₅IF₂-Molekül mit seinem Symmetrieäquivalent einen viergliedrigen I₂F₂-Ring (Abb. 15). Daraus folgt, dass das zweite Chinolin-Molekül ohne intermolekularen I--N-Kontakt (\leq 5 Å) cokristallisiert vorliegt. Das 1:1-Addukt zwischen C₆F₅IF₂ und Chinolin zeigt den längsten intermolekularen I--N-Kontakt (2,9370(27) Å) von den hier strukturell charakterisierten C₆F₅IF₂-N-Basenaddukten. Der I--N-Kontakt in C₆F₅IF₂·C₉H₇N ist *trans*-ständig zur *ipso*-C-I-Bindung. Zusätzlich liegt noch ein schwacher I--F-Kontakt (3,2123(20) Å) zum verbrückenden F-Atom von C₆F₅IF₂ aus dem Dimer vor.

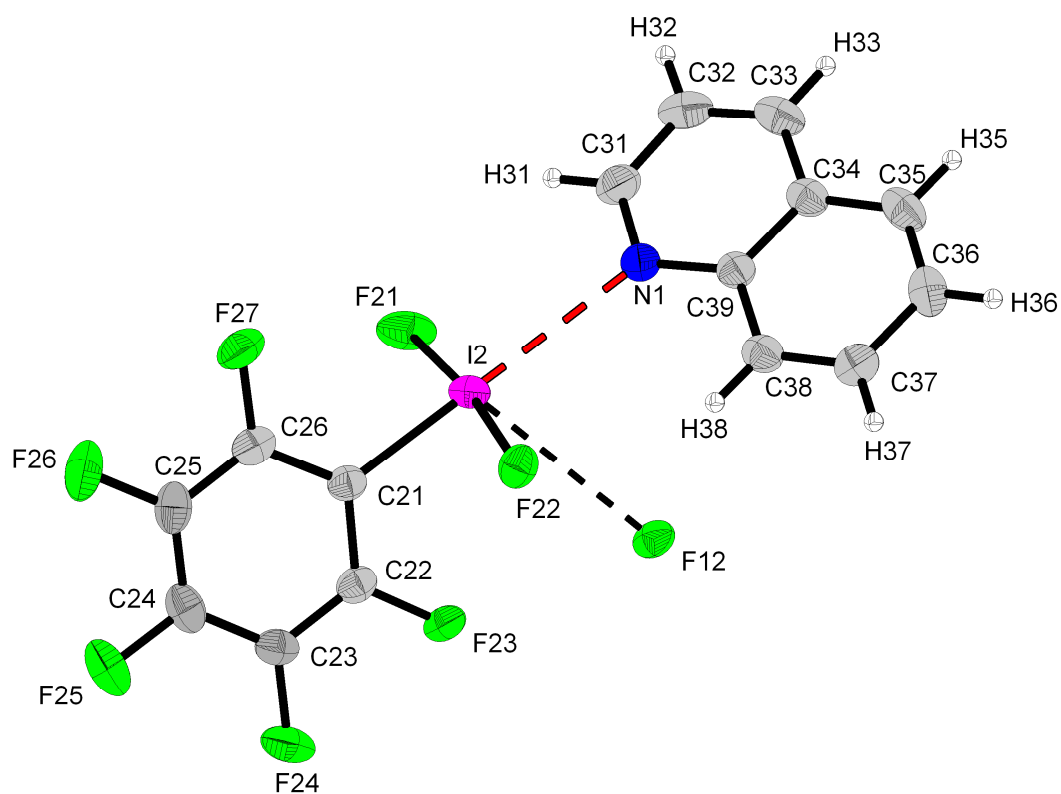


Abbildung 14: Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema des N-Basenaddukts $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/°: C(21)-I(2) 2,078(3), F(21)-I(2) 1,976(2), F(22)-I(2) 2,0132(19), I(2)-N(1) 2,9370(27), F(12)-I(2) 3,2123(20), C(21)-I(2)-F(21) 87,13(11), C(21)-I(2)-F(22) 85,46(10), F(21)-I(2)-F(22) 172,59(8). Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

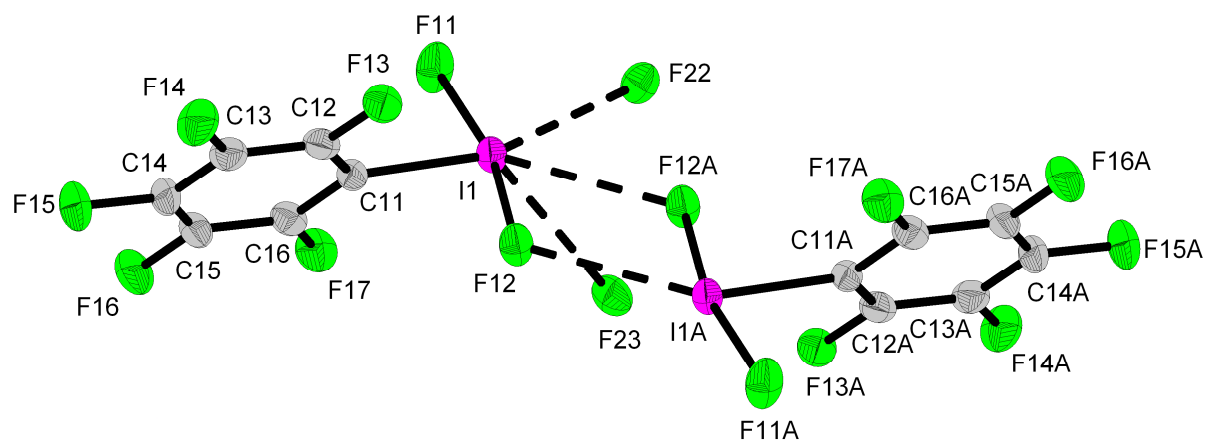


Abbildung 15: Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema des $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ -Dimers in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/°: C(11)-I(1) 2,075(3), F(11)-I(1) 1,981(2), F(12)-I(1) 2,0022(18), I(1)··F(12A) 2,8405(19), I(1)··F(22) 2,881(2), I(1)··F(23) 3,395(2), C(11)-I(1)-F(11) 83,58(10), C(11)-I(1)-F(12) 82,33(10), F(11)-I(1)-F(12) 165,86(8). Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.2 Multikern-magnetische Resonanz- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an Fluorarylod(III)-N-Basenaddukten

Die Zugabe eines Äquivalents einzähniger N-Basen, wie Pyridin, 2-Picolin, 2,6-Lutidin und Chinolin zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ -Dichlormethanolösung hat eine Verschiebung aller vier Fluorresonanzen zu kleineren Frequenzen zur Folge. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt für das *para*-F-Atom und die IF_2 -Gruppe (Tab. 6). Die Koordination der ersten N-Base findet *trans*-ständig zur C_6F_5 -Gruppe statt und ist vergleichbar mit einer asymmetrischen hypervalenten C-I-Basen-Bindung. In Folge werden die Partialladungen der N-Atome und der C_6F_5 -Gruppe negativer und die der Iod(III)atome positiver (Tab. 5). Die Koordination einer N-Base bewirkt also im Addukt u.a. eine Übertragung negativer Ladung von Iod(III) auf die C_6F_5 -Gruppe (Tab. 5) und erklärt damit die tieffrequente Verschiebung von deren Fluoratomen. Dieser Effekt wird durch Zugabe eines zweiten Äquivalents N-Base verstärkt.

Bei den 1:1 Addukten von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit den zweizähnigen N-Basen 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin wird ebenfalls eine tieffrequente Verschiebung der Fluoraryl-Signale im Vergleich zu nicht-koordiniertem $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ im ^{19}F -NMR beobachtet. Jedoch zeigt sich ein gegenläufiger Trend für die IF_2 -Resonanz, so dass dieses Signal entschirmt erscheint als in unkoordiniertem $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$. Dieses Phänomen zeigen auch die N-Basenaddukte $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ($x = 2, 3, 4$). Die hochfrequente Verschiebung der IF_2 -Gruppe im Fall der Addukte mit zweizähnigen N-Basen könnte auf intermolekulare I-F--H-Kontakte zurückzuführen sein, die in den Molekülstrukturen beobachtet werden.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 7) von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ in CH_2Cl_2 zeigen eine hochfrequente Verschiebung des C^1 -Atoms im Vergleich zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ um 6,9 ppm bzw. 4,4 ppm. Die Resonanzen der C^4 -Atome in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ sind gegenüber $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ hingegen leicht abgeschirmt (0,8 ppm bzw. 0,5 ppm).

Die ^1H -NMR-Verschiebungswerte (Tab. 8) der ‚freien‘ N-Basen sind bis auf zwei Ausnahmen (H^3 in Bipyridin und H^8 in Chinolin) im Gegensatz zu den koordinierten N-Basen tieffrequent verschoben. Die H-Atome (H^2 u. H^9 in Phenanthrolin, H^6 u. $\text{H}^{6'}$ in Bipyridin), die in den Molekülstrukturen der 1:1-Addukte von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit zweizähnigen N-Basen intermolekulare H--F-Kontakte (mit den beiden Iod-gebundenen Fluoratomen) aufweisen, sind hochfrequent verschoben. Folglich scheinen diese H-Atome, die in der Molekülstruktur mit den Fluoratomen wechselwirken, dabei keine negative Ladung zu übernehmen. Bei den 1:1-N-Basenaddukten von Ar_fIF_2 mit Phenanthrolin zeigt sich eine Abhängigkeit des NMR-

Verschiebungswerts von $H^{2,9}$ und der positiven Partialladung auf dem jeweiligen Iodatom. Als Folge werden die Resonanzen von $H^{2,9}$ in $C_6F_5IF_2 \cdot C_{12}H_8N_2$ in Relation zu $x\text{-}FC_6H_4IF_2 \cdot C_{12}H_8N_2$ ($x = 2, 3, 4$) und unkoordiniertem Phenanthrolin am stärksten entschirmt.

Tabelle 6: ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von ausgewählten Fluoraryl-N-Basenaddukten, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$, $\text{x-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ($\text{x} = 2, 3, 4$) und $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ in CH_2Cl_2 , CH_3CN und $n\text{-Hexan}$.

Verbindung	Lsm.	Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	$o\text{-F}$ [ppm]	$p\text{-F}$ [ppm]	$^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5})$	$^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6})$	$m\text{-F}$ [ppm]	$l\text{-F}_2$ [ppm]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	CH_2Cl_2	24	-125,3	-149,8	20 Hz	4 Hz	-159,2	-154,0
	CH_3CN	24	-124,9	-148,1	20 Hz	5 Hz	-158,1	-153,4
	CH_2Cl_2	24	-124,7	-148,3	20 Hz	4 Hz	-158,9	-156,3
	CH_3CN	24	-124,0	-146,3	20 Hz	-	-157,7	-157,8
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	$n\text{-Hexan}$	24	-122,9	-146,3	20 Hz	6 Hz	-158,4	-155,6
	CH_2Cl_2	24	-123,1	-145,3	20 Hz	5 Hz	-157,8	-160,7
	CH_2Cl_2	24	-123,3	-145,7	20 Hz	5 Hz	-157,9	-161,3
	CH_2Cl_2	24	-122,9	-145,1	20 Hz	5 Hz	-157,6	-159,4
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{\text{a)}$	CH_2Cl_2	24	-123,1	-145,5	20 Hz	-	-157,8	-161,2
	CH_2Cl_2	24	-122,8	-145,0	21 Hz	5 Hz	-157,6	-161,1
	CH_2Cl_2	24	-123,2	-145,6	20 Hz	5 Hz	-157,8	-162,3
	CH_2Cl_2	24	-122,6	-144,5	21 Hz	5 Hz	-157,3	-160,0
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_7\text{N}^{\text{a)}$	CH_2Cl_2	24	-122,1	-143,6	23 Hz	5 Hz	-156,9	-158,7
	CH_3CN	24	-122,9	-144,5	20 Hz	5 Hz	-157,0	-160,6
	$n\text{-Hexan}$	24	-122,6	-145,3	20 Hz	5 Hz	-157,9	-153,1
	CH_2Cl_2	24	-99,1	-	-	-	-	-163,6
$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	CH_3CN	24	-98,6	-	-	-	-	-162,5
	CH_2Cl_2	24	-97,8	-	-	-	-	-165,3

	CH ₃ CN	24	-97,6	-	-	-	-	-163,8
3-FC ₆ H ₄ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	CH ₂ Cl ₂	24	-	-	-	-	-109,1	-175,1
	CH ₃ CN	24	-	-	-	-	-108,6	-172,7
3-FC ₆ H ₄ IF ₂	CH ₂ Cl ₂	24	-	-	-	-	-108,5	-176,3
4-FC ₆ H ₄ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	CH ₂ Cl ₂	24	-	-109,2	-	-	-	-174,6
	CH ₃ CN	24	-	-108,0	-	-	-	-171,2
4-FC ₆ H ₄ I(CN) ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	CH ₂ Cl ₂	24	-	-106,8	-	-	-	-
	CH ₃ CN	24	-	-105,3	-	-	-	-
4-FC ₆ H ₄ IF ₂	CH ₂ Cl ₂	24	-	-109,1	-	-	-	-174,6
	CH ₃ CN	24	-	-107,8	-	-	-	-171,1

a) Reaktionslösung

Tabelle 7: ¹³C-NMR-Verschiebungswerte von C₆F₅IF₂·C₁₂H₈N₂, C₆F₅IF₂·C₁₀H₈N₂ und C₆F₅IF₂ in CH₂Cl₂.

Verbindung	Lsm.	Temp. [°C]	C ¹ [ppm]	C ^{2,6} [ppm]	C ^{2,6} , F ^{2,6})	C ^{3,5}	C ^{3,5} , F ^{3,5})	C ⁴ [ppm]	¹ J(C ⁴ , F ⁴)
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	CH ₂ Cl ₂	24	109,9	144,4	249 Hz	137,0	255 Hz	143,7	257 Hz
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₁₀ H ₈ N ₂	CH ₂ Cl ₂	24	107,4	144,3	251 Hz	137,0	256 Hz	144,0	256 Hz
C ₆ F ₅ IF ₂	CH ₂ Cl ₂	24	103,0	145,4	263 Hz	137,1	257 Hz	144,5	256 Hz

Tabelle 8: ¹H-NMR-Verschiebungswerte von ausgewählten C₆F₅IF₂- und x-FC₆H₄IF₂-N-Basenaddukten, von x-FC₆H₄IF₂, x-FC₆H₄I (x = 2, 3, 4) und N-Basen in CH₂Cl₂, CDCl₃ und CH₃CN bei 24 °C.

Verbindung	Lsm.	Temp. [°C]	H ² [ppm]	H ³ [ppm]	H ⁴ [ppm]	H ⁵ [ppm]	H ⁶ [ppm]	H ⁷ [ppm]	H ⁸ [ppm]	H ⁹ [ppm]
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	CH ₂ Cl ₂	24	9,22	7,69	8,37	7,89	7,89	8,37	7,69	9,22
	CH ₃ CN	24	9,20	7,79	8,52	8,00	8,00	8,52	7,79	9,20
C ₁₂ H ₈ N ₂	CH ₂ Cl ₂	24	9,10	7,61	8,25	7,79	7,79	8,25	7,61	9,10
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₁₀ H ₈ N ₂	CH ₂ Cl ₂	24	-	8,15	7,87	7,36	8,82	-	-	-
	CH ₃ CN	24	-	8,27	7,87	7,36	8,67	-	-	-
C ₁₀ H ₈ N ₂	CH ₂ Cl ₂	-	-	8,46	7,79	7,28	8,66	-	-	-
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₉ H ₇ N ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	24	8,96	7,43	8,19	7,85	7,58	7,76	8,19	-
C ₆ F ₅ IF ₂ ·2 C ₉ H ₇ N ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	24	8,95	7,34	8,13	7,80	7,55	7,74	8,20	-
C ₉ H ₇ N	CH ₂ Cl ₂	24	8,88	7,04	7,78	7,52	7,30	7,52	8,25	-
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₅ H ₅ N ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	24	8,63	7,11	7,45	7,11	8,63	-	-	-
C ₆ F ₅ IF ₂ ·2 C ₅ H ₅ N ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	24	8,61	7,32	7,72	7,32	8,61	-	-	-
C ₅ H ₅ N	CH ₂ Cl ₂	24	8,45	6,98	7,35	6,98	8,45	-	-	-
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₆ H ₇ N ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	24	-	7,20	7,63	7,14	8,50	-	-	-
C ₆ F ₅ IF ₂ ·2 C ₆ H ₇ N ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	24	-	7,18	7,60	7,11	8,49	-	-	-
C ₆ H ₇ N	CH ₂ Cl ₂	24	-	6,81	7,22	6,76	8,29	-	-	-
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₇ H ₉ N ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	24	-	6,97	7,47	6,97	-	-	-	-
C ₇ H ₉ N	CH ₂ Cl ₂	24	-	6,66	7,16	6,66	-	-	-	-
2-FC ₆ H ₄ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	CH ₂ Cl ₂	24	9,19	7,41/7,61	7,31/8,25	8,29/7,77	7,61/7,77	8,25	7,61	9,19

	CH ₃ CN	24	9,12	7,50/7,68	7,38/8,35	8,35/7,85	7,68/7,85	8,35	7,68	9,12
2-FC ₆ H ₄ IF ₂	CH ₂ Cl ₂	24	-	7,43	7,33	8,25	7,66	-	-	-
	CH ₃ CN	24	-	7,48	7,35	8,30	7,69	-	-	-
2-FC ₆ H ₄ I	CDCl ₃	24	-	7,05	6,88	7,74	7,30	-	-	-
	CH ₃ CN	24	-	7,07	6,90	7,72	7,32	-	-	-
3-FC ₆ H ₄ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	CH ₂ Cl ₂	24	7,76/9,16	7,64	7,23/8,27	7,56/7,81	7,76/7,81	8,27	7,64	9,16
	CH ₃ CN	24	7,82/9,12	7,70	7,33/8,37	7,64/7,89	7,82/7,89	8,37	7,70	9,12
3-FC ₆ H ₄ IF ₂	CH ₂ Cl ₂	24	7,72	-	7,24	7,58	7,72	-	-	-
	CH ₃ CN	24	7,73	-	7,28	7,59	7,73	-	-	-
3-FC ₆ H ₄ I	CDCl ₃	24	7,43	-	7,03	7,05	7,46	-	-	-
	CH ₃ CN	24	7,45	-	7,07	7,07	7,45	-	-	-
4-FC ₆ H ₄ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	CH ₂ Cl ₂	24	7,96/9,13	7,31/7,64	8,28	7,31/7,82	7,96/7,82	8,28	7,64	9,13
	CH ₃ CN	24	8,07/9,12	7,37/7,70	8,38	7,37/7,90	8,07/7,90	8,38	7,70	9,12
4-FC ₆ H ₄ IF ₂	CH ₂ Cl ₂	24	7,95	7,30	-	7,30	7,95	-	-	-
	CH ₃ CN	24	8,01	7,32	-	7,32	8,01	-	-	-
4-FC ₆ H ₄ I	CDCl ₃	24	7,61	6,82	-	6,82	7,61	-	-	-
	CH ₃ CN	24	7,62	6,86	-	6,86	7,62	-	-	-

^{a)} Reaktionslösung

kursiv gedruckte Verschiebungswerte beziehen sich im Fall von x-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ (x = 2, 3, 4) auf die entsprechenden ¹H-Kerne der Phenanthrolin-Base

Die Raman-spektroskopische Untersuchung der isolierten Addukte wurde in abgeschmolzenen Glaskapillaren vorgenommen. Von besonderem Interesse waren dabei die Veränderungen der C-I und I-F-Valenzschwingungen der Fluorarylioddifluoride durch Koordination mit den N-Basen (Tab. 9).

Tabelle 9: Raman-spektroskopische Daten der *ipso*-C-I und symmetrischen IX₂-Valenzschwingung der N-Basen-koodinierten und unkoordinierten Fluorarylioddifluoride sowie von IF₃ und x-FC₆H₄I (x = 2, 3, 4).

Verbindung	$\bar{\nu}(\text{C-I}) [\text{cm}^{-1}]$	$\bar{\nu}_{\text{sym}}(\text{IX}_2) [\text{cm}^{-1}]$
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	184	490
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₁₀ H ₈ N ₂	180	492
C ₆ F ₅ IF ₂ ·C ₉ H ₇ N	205	493
C ₆ F ₅ IF ₂ ·2 C ₉ H ₇ N	205	494
C ₆ F ₅ IF ₂	241	533
C ₆ F ₅ I	204	-
IF ₃	-	488 ^{a)}
2-FC ₆ H ₄ I	252	-
2-FC ₆ H ₄ IF ₂	236	479
2-FC ₆ H ₄ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	260	482
3-FC ₆ H ₄ I	259	-
3-FC ₆ H ₄ IF ₂	236	480
3-FC ₆ H ₄ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	267	485
4-FC ₆ H ₄ I	245	-
4-FC ₆ H ₄ IF ₂	230	475
4-FC ₆ H ₄ IF ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	256	489
4-FC ₆ H ₄ I(CN) ₂ ^{b)}	236	2134/2153 ^{c)}
4-FC ₆ H ₄ I(CN) ₂ ·C ₁₂ H ₈ N ₂	232	2139 ^{c)}

^{a)} [94]

^{b)} -20 °C

^{c)} $\bar{\nu}(\text{CN})$ von I(CN)₂

Sowohl in den 1:1-Addukten mit den zweizähligen N-Basen 1,10-Phenanthrolin und 2,2'-Bipyridin als auch in den 1:1- und 1:2-Addukten mit der einzähligen N-Base Chinolin erscheint im Vergleich zu unkoordiniertem C₆F₅IF₂ die symmetrische IF₂-Valenzschwingung

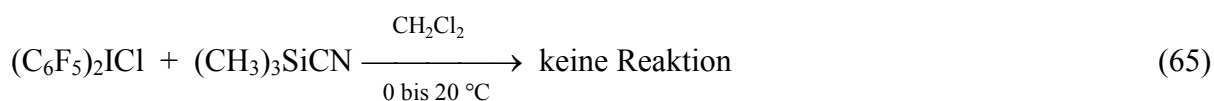
bei kleineren Wellenzahlen (39 bis 43 cm^{-1}). Eine geringere Veränderung zu größeren Wellenzahlen (3 bis 14 cm^{-1}) wird beim Übergang von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ($x = 2, 3, 4$) zu $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ($x = 2, 3, 4$) beobachtet. Bei den N-Basenaddukten $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ bewirkt die Koordination der N-Base eine Verschiebung der C-I-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen (um 57, 61 und 36 cm^{-1}).

In $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ($x = 2, 3, 4$) bedingt die N-Basen-Koordination eine Verschiebung der C-I-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen (24 bis 31 cm^{-1}).

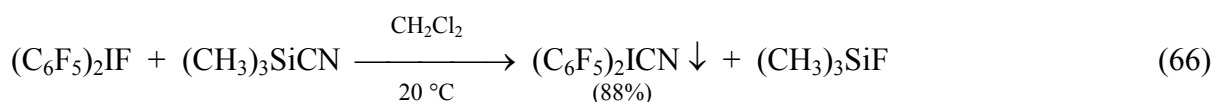
3.3 Synthese von ArAr'IX- und Di(aryl)iodoniumverbindungen ausgehend von [ArAr'I][Y]- und ArIX₂-Verbindungen

3.3.1 Fluoridsubstitution an (C₆F₅)₂IF mit den Lewis-Säuren (CH₃)₃SiCN und (CH₃)₃SiNCS

Zur Darstellung von (C₆F₅)₂ICN wurden zunächst die Vorstufen (C₆F₅)₂ICl und (C₆F₅)₂IF synthetisiert. Die Halogenid/Pseudohalogenid-Substitution wurde analog zu der Darstellung der Fluoraryl iod(III)dicyanide versucht. Während eine CH₂Cl₂-Suspension von (C₆F₅)₂ICl mit Trimethylsilylcyanid (1,4 Äquivalente) nicht reagiert (Gl. 65), kann das Zielprodukt (C₆F₅)₂ICN durch Reaktion einer (C₆F₅)₂IF/CH₂Cl₂-Suspension mit Trimethylsilylcyanid im Überschuss erhalten werden (Gl. 66). Hierbei resultiert aus der anfänglichen (C₆F₅)₂IF-Suspension nach Zugabe von (CH₃)₃SiCN spontan eine Lösung, die innerhalb weniger Minuten (2 min) wiederum in eine Suspension übergeht:



aber:



Beim Übergang vom schwach koordinierenden Lösemittel Dichlormethan (DN: 0 kJ/mol)^[78] zum stark koordinierenden Lösemittel Acetonitril (DN: 14,1 kJ/mol)^[79] wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch bei unterschiedlichen Messtemperaturen im Fall des *meta*-F-Signals unerwartet eine hochfrequente Verschiebung um 1 ppm beobachtet (Tab. 10). Dies spricht für eine geringe Koordinationstendenz des basischen Lösemittels am Iod(III)atom in (C₆F₅)₂ICN.

Tabelle 10: ¹⁹F-NMR-Verschiebungswerte von (C₆F₅)₂ICN in CH₂Cl₂ und CH₃CN.

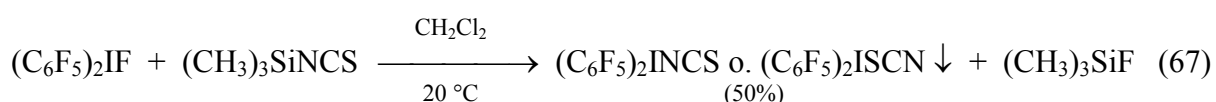
Lsm.	Temp. [°C]	<i>o</i> -F [ppm]	Δv _{1/2}	<i>p</i> -F [ppm]	Δv _{1/2}	<i>m</i> -F [ppm]	Δv _{1/2}
CH ₂ Cl ₂	-10	-125,5	63 Hz	-147,9	70 Hz	-158,5	69 Hz
CH ₃ CN	-40	-125,5	106 Hz	-148,0	256 Hz	-157,5	111 Hz

Es stellt sich die Frage, ob $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$ als Iodonumpseudohalogenid oder als Triorganoiodverbindung zu betrachten ist. Einen ersten Hinweis für das Vorliegen des letzteren Typs gibt die Löslichkeit -wenn auch gering- in CH_2Cl_2 .

Ungewöhnlich für $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ -Iodoniumkationen ist auch die Struktur der drei C_6F_5 -Signale. Alle drei treten als breite Singulettts ($\Delta\nu_{1/2} \geq 63$ Hz) auf. Dieses Verhalten im Kontext der relativ schlechten Löslichkeit von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$ in den Lösemitteln Dichlormethan und Acetonitril deutet auf das Vorliegen oligomerer (ggfs. cyclischer) Aggregate (mit CN-Brücken) hin und würde auch eine eingeschränkte Drehbarkeit der C_6F_5 -Gruppen um die I(III)-C¹-Bindung erklären.

Das isolierte weiße Produkt weist (wie die Fluroarylioddicyanide) keinen Schmelzpunkt, sondern nur einen Zersetzungspunkt bei 94 °C (DSC: T_{Onset} , exotherm) auf. Nach der Thermolyse von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$ bei 94 °C und Abkühlen auf 20 °C ließen sich die Zersetzungsprodukte vollständig in CH_2Cl_2 lösen. ^{19}F -NMR-spektroskopisch lagen die Verbindungen $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}^{[95]}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ im Verhältnis 1:1 vor. Dieses Ergebnis unterstreicht sowohl die Konstitution als auch die Reinheit des Produkts $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$. Raman-spektroskopisch kann die C-I-Valenzschwingung in $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$ als intensivste Bande bei 197 cm^{-1} und die CN-Valenzschwingung als intensives Signal bei 2110 cm^{-1} zugeordnet werden.

Bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ wurde ein weißes Produkt isoliert (Gl. 67). Es konnte jedoch nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob es sich um die Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ISCN}$ oder um das Bindungsisomer $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{INCS}$ handelt:



Analog zu der Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$ bildete sich aus der anfänglichen $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ -Suspension nach Zugabe von $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ spontan eine Lösung. Nach wenigen Minuten (5 min) resultierte daraus eine Suspension.

Die ^{19}F -NMR-Signale erscheinen nicht wie in $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$ als breite Singulettts, sondern aufgelöst. Die Substanz hat einen scharfen Zersetzungspunkt bei 148 °C und die ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der Zerfallsprodukte in CH_2Cl_2 zeigt ein 1:1-Verhältnis von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCN}^{[96]}$. Die ^{19}F -NMR-Resonanzen (Tab. 11) der Fluorarylgruppe von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{INCS}$ oder $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ISCN}$ sind im Vergleich zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICl}$ in den Lösemitteln CH_2Cl_2 und CH_3CN (abgesehen von der Lage der Fluor-Signale in

(C₆F₅)₂ICl in CH₂Cl₂) geringfügig hochfrequent verschoben, im Vergleich zu [(C₆F₅)₂I][BF₄] dagegen signifikant tieffrequent verschoben.

Für (C₆F₅)₂INCS oder (C₆F₅)₂ISCN kann also in CH₃CN ein Iodoniumsalzcharakter, wie dieser bei [(C₆F₅)₂I][BF₄] vorliegt, ausgeschlossen werden. Die Anbindung der Pseudohalogengruppe über den weicheren S-Terminus (gut polarisierbar) sollte sich kovalenter darstellen als jene über den harten N-Terminus (weniger polarisierbar) und würde den molekularen Charakter für (C₆F₅)₂ISCN erklären. Jedoch kann nicht abgeschätzt werden, ob die negative Partialladung auf dem N-Terminus Anlass zu einem starken I-N-Kontakt im Fall von (C₆F₅)₂INCS gibt.

Tabelle 11: ¹⁹F-NMR-Verschiebungswerte für die (C₆F₅)₂I-Fragmente in (C₆F₅)₂INCS oder (C₆F₅)₂ISCN, (C₆F₅)₂ICN, (C₆F₅)₂IF, (C₆F₅)₂ICl und [(C₆F₅)₂I][BF₄] in CH₂Cl₂ und CH₃CN.

Verbindung	Lsm.	Temp. [°C]	<i>o</i> -F [ppm]	<i>p</i> -F [ppm]	<i>m</i> -F [ppm]
(C ₆ F ₅) ₂ INCS / (C ₆ F ₅) ₂ ISCN	CH ₂ Cl ₂	0	-123,7	-144,7	-156,6
	CH ₃ CN	0	-123,4	-145,3	-156,5
(C ₆ F ₅) ₂ ICN	CH ₂ Cl ₂	-10	-125,5	-147,9	-158,5
	CH ₃ CN	-40	-125,5	-148,0	-157,5
(C ₆ F ₅) ₂ IF	CH ₂ Cl ₂	24	-124,4	-147,8	-158,3
	CH ₃ CN	24	-124,4	-148,3	-158,1
(C ₆ F ₅) ₂ ICl	CH ₂ Cl ₂	24	-122,9	-144,6	-156,3
	CH ₃ CN	24	-124,0	-146,2	-156,9
[(C ₆ F ₅) ₂ I][BF ₄]	CH ₃ CN	24	-120,4	-141,4	-155,7

In (C₆F₅)₂INCS oder (C₆F₅)₂ISCN wird Raman-spektroskopisch die C-I-Valenzschwingung als intensivste Bande bei 191 Wellenzahlen detektiert. Durch Vergleich mit den Raman-spektroskopischen Daten für den (C₆F₅)₂I-Teil der Verbindungen (C₆F₅)₂ICN und (C₆F₅)₂IF kann keine eindeutige Zuordnung für die NCS-Anteile in den (C₆F₅)₂INCS-Signalen oder für die SCN-Anteile in den (C₆F₅)₂ISCN-Signalen bei 463, 747 und 2079 cm⁻¹ getroffen werden. Das [SCN]⁻-Anion besitzt eine lineare Geometrie. Es hat die Punktgruppe C_{∞v} und kein Symmetriezentrum. Damit ergeben sich drei Grundschnwingungen. Zum einen zwei Valenzschwingungen ν(CN) und ν(CS) der Rasse Σ und eine zweifach entartete Deformations-

schwingung $\delta(\text{SCN})$ der Rasse Π zum anderen. Hier und nachfolgend werden Kombinations-schwingungen und Kopplungen nicht berücksichtigt.^[97]

Bei 2079 cm^{-1} könnte es sich entweder um die CN-Streckschwingung in $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{INCS}$ ($-\text{N}=\text{C}=\text{S}$) oder um die CN-Streckschwingung in $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ISCN}$ ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$) handeln. Bei 747 cm^{-1} wird die CS-Streckschwingung erwartet. Die Schwingung bei 463 cm^{-1} liegt im Bereich der NCS- bzw. SCN-Deformationsschwingung. (*vide infra*)

Bei Metall-SCN- bzw. Metall-NCS-Verbindungen ist besonders die CS-Valenzschwingung charakteristisch für die Koordinationsart des Liganden. In Metall-SCN-Verbindungen liegt die CS-Streckschwingung üblicherweise im Bereich von 690 bis 720 Wellenzahlen, in Metall-NCS-Verbindungen in der Region von 780 bis 860 Wellenzahlen (z.B. $\text{K}_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$: $\nu(\text{CS})$ bei 703 cm^{-1} ; $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2(\text{NCS})_2$: $\nu(\text{CS})$ bei 846 cm^{-1}). Die CN-Streckschwingung erscheint i. Allg. in Metall-SCN-Verbindungen hochfrequenter als in Metall-NCS-Verbindungen (z.B. $\text{K}_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$: $\nu(\text{CN})$ bei 2110 cm^{-1} ; $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NCS})_4$: $\nu(\text{CN})$ bei 2084 cm^{-1}).^[98, 99]

Organoelement-Verbindungen der vierten Hauptgruppe mit SCN und NCS als Substituenten sollen zum Vergleich dienen. Bei diesen Verbindungen sollte bei Konstanz der organischen Reste die Kovalenz in der Bindung zum Pseudohalogenid von Kohlenstoff in Richtung Zinn abnehmen.

Die Frequenzen bei 463 , 747 und 2079 cm^{-1} werden verglichen mit schwingungsspektroskopischen Daten der folgenden Verbindungen, um zu Zuordnungsvorschlägen für das Bindungsisomere zu kommen:

$\text{CH}_3\text{SCN}^{[100]}$ (Ra: $\nu(\text{CN})$ bei 2156 cm^{-1} , $\delta(\text{SCN})$ bei 462 cm^{-1}), $\text{CH}_3\text{NCS}^{[101]}$ (Ra: $\nu(\text{CN})$ bei 2115 cm^{-1} , $\delta(\text{NCS})$ bei 448 cm^{-1}), $(\text{CH}_3)_3\text{CSCN}^{[102]}$ (IR: $\nu(\text{CN})$ bei 2130 cm^{-1}), $(\text{CH}_3)_3\text{CNCS}^{[103]}$ (Ra: $\delta(\text{NCS})$ bei 430 cm^{-1}), $(\text{CH}_3)_3\text{SiSCN}$ (schwingungsspektroskopische Daten unbekannt), $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}^{[104]}$ (Ra: $\nu(\text{CN})$ bei 2067 cm^{-1} , $\nu(\text{CS})$ bei 994 cm^{-1} , $\delta(\text{NCS})$ bei 432 cm^{-1}), $(\text{CH}_3)_3\text{GeSCN}$ (schwingungsspektroskopische Daten unbekannt), $(\text{CH}_3)_3\text{GeNCS}^{[105]}$ (Ra: $\nu(\text{CN})$ bei 2054 cm^{-1} , $\nu(\text{CS})$ bei 900 cm^{-1} , $\delta(\text{NCS})$ bei 325 cm^{-1}), $(\text{CH}_3)_3\text{SnSCN}^{[106]}$ (IR: $\nu(\text{CN})$ bei 2081 cm^{-1}), $(\text{CH}_3)_3\text{SnNCS}^{[107]}$ (Ra: $\delta(\text{NCS})$ bei 476 cm^{-1}), $\text{ISCN}^{[108]}$ (IR: $\nu(\text{CN})$ bei 2130 cm^{-1} , $\nu(\text{IS})$ bei 372 cm^{-1} , $\delta(\text{SCN})$ bei 362 cm^{-1}) und INCS (schwingungsspektroskopische Daten unbekannt).

Diese Vergleichsdaten ermöglichen keine eindeutige Bestimmung des in der Iod(III)-verbindung vorliegenden Bindungsisomers.

3.3.2 Anionenmetathese bei [ArAr'I][Y]-Verbindungen

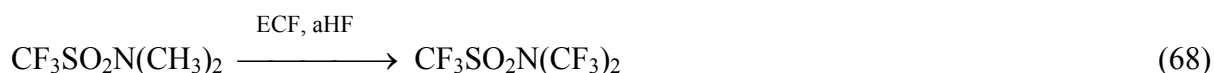
3.3.2.1 Di(aryl)iodoniumbis(trifluormethyl)amide als Beispiele für Iodoniumsalze mit kinetisch labilem Anion

Im Rahmen einer Forschungsk Kooperation mit der Firma Merck KGaA wurden erste Vertreter der neuen Substanzgruppe der Di(aryl)iodoniumbis(trifluormethyl)amide dargestellt, deren Synthese und Eigenschaften hier beschrieben werden sollen.

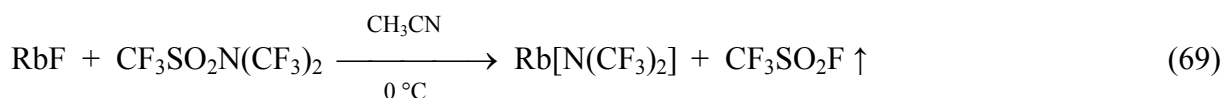
Das Anion $[N(CF_3)_2]^-$ ist wie das verwandte $[OCF_3]^-$ eine intrinsische Fluoridquelle. Die Kombination beider Anionen mit elektrophilen Kationen kann Auskunft über die Fluorid-abstrahierenden Eigenschaften dieser Kationen geben. Für die Stabilität solcher Salze sind grundsätzlich verschiedene und teils gegenläufige Aspekte zu berücksichtigen:

- a) im Feststoff: Gitterenergie vs. Fluoridabstraktion
- b) in Lösung: Solvation des Kations durch Koordination mit Lösemittel-Molekülen vs. Fluoridabstraktion

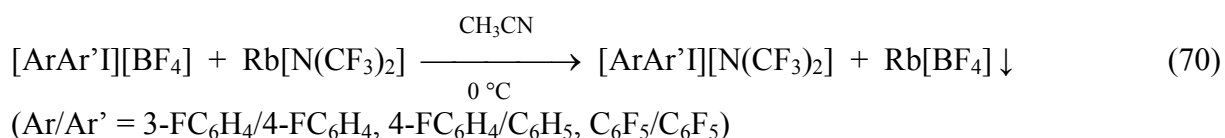
Die Ausgangsverbindung $CF_3SO_2N(CF_3)_2$ für den anionischen Teil wurde elektrochemisch (Simons-Prozess) erhalten und stand als Startmaterial zur Verfügung (Gl. 68):^[109]



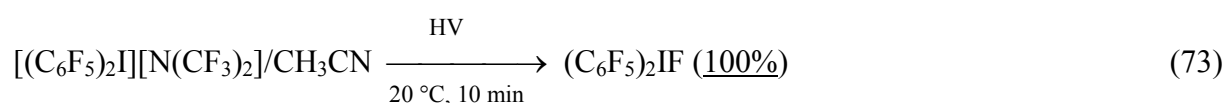
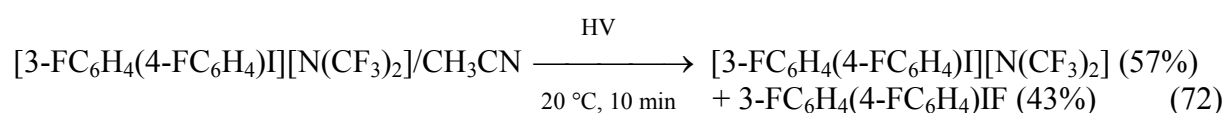
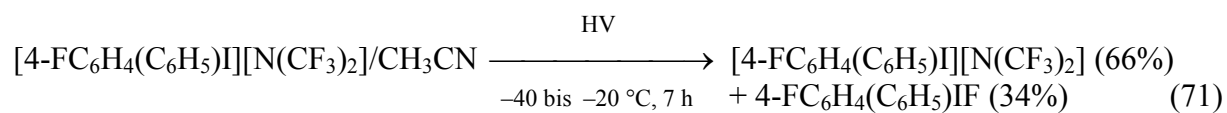
Anschließend erfolgte aus 1,1,1-Trifluor-*N,N*-bis(trifluormethyl)methansulfonamid die Darstellung des Salzes $Rb[N(CF_3)_2]$ und zwar durch Umsetzung von $CF_3SO_2N(CF_3)_2$ mit RbF nach einer patentierten Methode (Gl. 69):^[110]



Der letzte Schritt beinhaltete die Metathesereaktion von Fluorarylodoniumtetrafluoroboraten mit $Rb[N(CF_3)_2]$ zu den Fluorarylodoniumbis(trifluormethyl)amiden (Gl. 70):



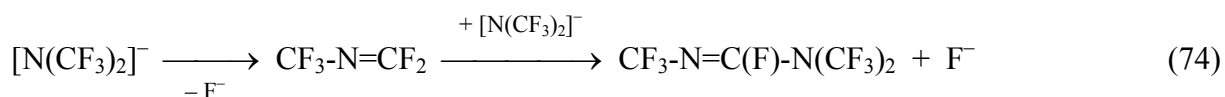
Die Gegenwart des koordinierenden Lösemittels CH_3CN ist für die Stabilität von $[\text{ArAr}'\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ -Salzlösungen essentiell. Beim Entfernen von CH_3CN wird $\text{ArAr}'\text{IF}$ gebildet. Um diese Nebenreaktion zu erklären, soll kurz auf die wichtigste spezifische Eigenschaft des $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anions, ein Fluoriddonor zu sein, eingegangen werden. Da die Partialladungen der 6 F-Atome wesentlich zur Ionenladung (-1) beitragen und das Anion kinetisch labil ist und leicht F^- eliminieren kann, sind seine Salze in Gegenwart von Lewis-Säuren (Fluoridakzeptoren) nicht stabil. Die Lewis-Acidität von $[\text{ArAr}'\text{I}]^+$ -Kationen wird durch den Grad der Fluorierung von Ar und Ar' und durch die Position von Fluor in den Arylgruppen bestimmt. Schemata 71 bis 73 beschreiben die Produktverhältnisse nach Entfernen des basischen Lösemittels im Hochvakuum und erneutem Lösen des festen Rückstands in CH_3CN :



Die Schemata 71 bis 73 zeigen darüber hinaus, dass die Menge an Zersetzungsprodukt $\text{ArAr}'\text{IF}$ der Iodoniumbis(trifluormethyl)amide beim Übergang von weniger elektrophilen/Lewis-sauren zu stärker elektrophilen/Lewis-sauren Iodoniumverbindungen zunimmt.

Interessant ist das Ergebnis der Umsetzung eines $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]/\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{IF}$ Gemisches mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ in CH_3CN zu $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ (quantitative Abreaktion von $\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{IF}$). Das Ergebnis zeigt, dass die I-F-Bindung in $\text{ArAr}'\text{IF}$ einen hohen polaren Charakter aufweist und Fluorid als Nukleophil für die Spaltung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ zur Verfügung stellen kann.

Auf eine weitere Beobachtung muss hingewiesen werden. Beim Entfernen von CH_3CN abstrahiert das elektrophile Kation Fluorid aus dem Anion $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$ während in Gegenwart koordinierender Lösemittel die Elektrophilie von Iod(III) gemindert wird, so dass die Fluorideliminierung aus dem Bis(trifluormethyl)amid anion ausbleibt oder reduziert wird (Gl. 74):



Im Fall einer [3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂]/CH₃CN-Lösung, die mit einem Äquivalent 1,10-Phenanthrolin versetzt wurde, konnte nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum ein Feststoff erhalten werden, der in CH₃CN gelöst, ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nicht das Zersetzungsprodukt 3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)IF aufwies. Die starke Koordination von Phenanthrolin am Iodoniumkation hat also dessen Lewis-Acidität wirksam reduziert und damit die Fluorid-Abstraktion verhindert.

In [4-FC₆H₄(C₆H₅)I][N(CF₃)₂] und [3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂] erscheint das [N(CF₃)₂]⁻-Anion im ¹⁹F-NMR-Spektrum einer CH₃CN-Lösung bei 20 °C bei -39,0 ppm und -39,5 ppm. Diese Resonanzen sind vergleichbar mit dem Verschiebungswert des [N(CF₃)₂]⁻-Anions einer Rb[N(CF₃)₂]/CH₃CN-Lösung und unterstreichen, dass die Iodoniumverbindungen hier in Form Solvens-getrennter Ionen vorliegen.

Bei 24 °C wurde in *ca.* 0,2 bis 0,8-molaren Lösungen ¹³C- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopisch keine Resonanz der N(CF₃)₂-Gruppe beobachtet. Erst durch ein selektives ¹³C{¹⁹F}-Entkopplungsexperiment (selektive Entkopplung der CF₃-Gruppen) wurde ein Singulett mit geringer Intensität für die Verbindungen [4-FC₆H₄(C₆H₅)I][N(CF₃)₂] und [3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂] bei 125,3 ppm bzw. 125,2 ppm detektiert.

Unter vergleichbaren Messbedingungen wurde bei -30 °C im Fall von [4-FC₆H₄(C₆H₅)I][N(CF₃)₂] bei der gleichen Probe, die zuvor (*vide supra*) bei 24 °C untersucht worden war, in einem ¹H-entkoppelten ¹³C-Spektrum die N(CF₃)₂-Gruppe mit einer Aufspaltung als Quartett (¹J(C,F) = 247 Hz) von Quartetts (³J(C,F) = 10 Hz) beobachtet. Ebenfalls können bei -30 °C im ¹⁹F-NMR-Spektrum die ¹J(F,C)-Kopplung (246 Hz) und die ⁴J(F,F)-Kopplung (10 Hz) bestimmt werden. Der chemische Hintergrund für die Temperatur-Abhängigkeit kann derzeit nicht befriedigend geklärt werden.

Während [4-FC₆H₄(C₆H₅)I][N(CF₃)₂] und [3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂] bei 20 °C in CH₃CN-Lösung ohne das Zersetzungsprodukt RR'IF existieren, liegt [(C₆F₅)₂I][N(CF₃)₂] bei 20 °C im Gemisch mit (C₆F₅)₂IF (*ca.* 18%; nach *ca.* 100 min bei -30 °C) vor. Das [N(CF₃)₂]⁻-Anion erscheint im ¹⁹F-NMR-Spektrum tieffrequent verschoben, nämlich bei -49,6 ppm. Dieser NMR-Verschiebungswert liegt zwischen jenem für ionisch und kovalent gebundene N(CF₃)₂-Gruppen. In 4-FC₆H₄N(CF₃)₂ erscheint die N(CF₃)₂-Gruppe in CCl₃F bei -56,4 ppm.^[111] Die Signale der Fluoratome der Arylgruppen in [(C₆F₅)₂I][N(CF₃)₂] und in (C₆F₅)₂IF überlagern sich und weisen ähnliche Verschiebungswerte auf wie in ‚reinem‘

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$. In diesem Gemisch erscheint das Iod-gebundene Fluor in $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ als sehr breites Signal bei $-18,5$ ppm und ist damit bezogen auf isoliertes $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ um *ca.* 8 ppm tieffrequent verschoben. Die Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ ist ein Fluoriddonor und damit zur Ausbildung eines verbrückten $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I-F--I}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$ -Kations befähigt. Reines $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ liegt im Feststoff als Fluorid-verbrücktes Tetramer vor.^[34] Wenn im $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]/(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ -Gemisch das zweikernige $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I-F--I}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$ -Kation vorliegt, so ist dieses weniger elektrophil als $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ selbst, was die Abstraktion von Fluorid aus dem $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anion verlangsamen sollte. Die tieffrequente Verschiebung der ^{19}F -NMR-Resonanz des $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anions in Gegenwart eines elektrophileren Anions ist unerwartet und derzeit nicht plausibel zu erklären.

3.3.2.2 Darstellung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ durch Metathese von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$

Zur Darstellung der Iodoniumverbindung $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ wurde die Metathese von Di(aryl)iodoniumtetrafluoroborat mit Tetramethylammoniumtriflat gewählt. Durch Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ in CH_3CN konnte $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ in hoher Ausbeute (87%) als weißer Feststoff erhalten werden (Gl. 75):

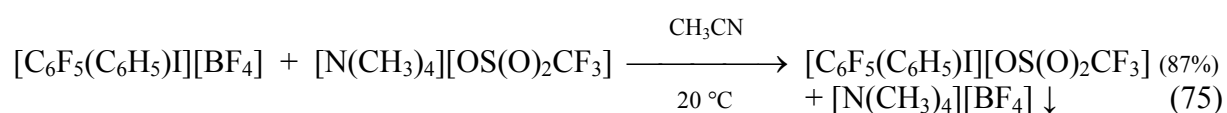


Tabelle 12: ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ in CH_2Cl_2 , CH_3CN und D_2O .

Lsm.	Temp. [°C]	<i>o</i> -F [ppm]	<i>p</i> -F [ppm]	$^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5})$ [Hz]	$^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6})$ [Hz]	<i>m</i> -F [ppm]	CF_3 [ppm]	CF_3 $^1J(\text{F}, \text{C})$ [Hz]
CH_3CN	24	-121,6	-143,3	20	6	-156,3	-77,9	319
CH_2Cl_2	24	-122,0	-143,4	20	5	-156,5	-79,4	319
D_2O	24	-124,8	-145,5	21	6	-158,3	-80,8	n. b.

Die ^{19}F -NMR-Signale der Fluorarylgruppe sowie des Anions werden beim Wechsel des Lösemittels von CH_3CN über CH_2Cl_2 nach D_2O stärker abgeschirmt. Im ^1H -NMR- und im

^{13}C -NMR-Spektrum wird beim Übergang von CH_3CN zu CH_2Cl_2 ebenfalls eine Abschirmung beobachtet. Die $^1J(\text{C},\text{F})$ -Kopplung für die CF_3 -Gruppe des Anions beträgt 319 Hz, im ^{13}C -Spektrum spaltet die CF_3 -Gruppe in ein Quartett auf.

Im Raman-Spektrum erscheinen die $\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{-I}$ - sowie die $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-I}$ -Valenzschwingung bei 206 und 260 Wellenzahlen. Drei Raman-aktive Schwingungen des $[\text{CF}_3(\text{O})_2\text{SO}]^-$ -Anions konnten zweifelsfrei zugeordnet werden.

Die CS- und die symmetrischen CF-Valenzschwingungen der CF_3 -Gruppe erscheinen bei 318 und 1216 Wellenzahlen. Die symmetrische SO-Valenzschwingung der SO_3 -Gruppe wird bei 1023 cm^{-1} beobachtet.^[112, 113]

Die Verbindung $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ wird zwar in einer Publikation^[114] mit einem Anwendungsspektrum gegen anaerobe bakterielle Krankheitserreger erwähnt, jedoch wird die Synthese nicht beschrieben. Laut dieser Anwendungsstudie wird $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ als eine in H_2O unlösliche Verbindung beschrieben. Diese Eigenschaft kann nicht bestätigt werden.

Pentafluorphenyl(phenyl)iodoniumtriflat schmilzt bei $117\text{ }^\circ\text{C}$ zu einem farblosen Öl und zersetzt sich bereits ab $120\text{ }^\circ\text{C}$ zu einem braunen Öl. Interessant ist hierbei die Frage, auf welchen Aromaten die schwach nukleophile Triflatgruppe bei der Thermolyse übertragen wird. Nach der Thermolyse von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ (um eine schnelle vollständige Zersetzung zu gewährleisten) und Abkühlen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ wurden die Zersetzungsprodukte vollständig in CH_2Cl_2 gelöst. ^{19}F -NMR und ^1H -spektroskopische Untersuchungen der Produkte in CH_2Cl_2 zeigen ein 1:1-Verhältnis von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$. Das 1:1-Verhältnis von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$ zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ wurde mit 1,3,5-Trifluorbenzen als Integralreferenz (^{19}F , ^1H) abgesichert.

Aus dem experimentellen Befund folgt, dass die $\text{C}_6\text{F}_5\text{-I}$ -Bindung im $[\text{ArAr}'\text{I}]^+$ -Kation die stärkere C-I-Bindung darstellt und $\text{<C}_6\text{H}_5^+\text{>}$ als Elektrophil eliminiert bzw. auf das schwach nukleophile Anion $[\text{CF}_3(\text{O})_2\text{SO}]^-$ übertragen wird.

Das verwandte System Bis(pentafluorphenyl)iodoniumtriflat wurde bisher auf zwei Wegen synthetisiert. Zum einen erfolgte die Darstellung aus Iodtris(trifluoracetat) mit Pentafluorbenzen und Trifluormethansulfonsäure.^[115]

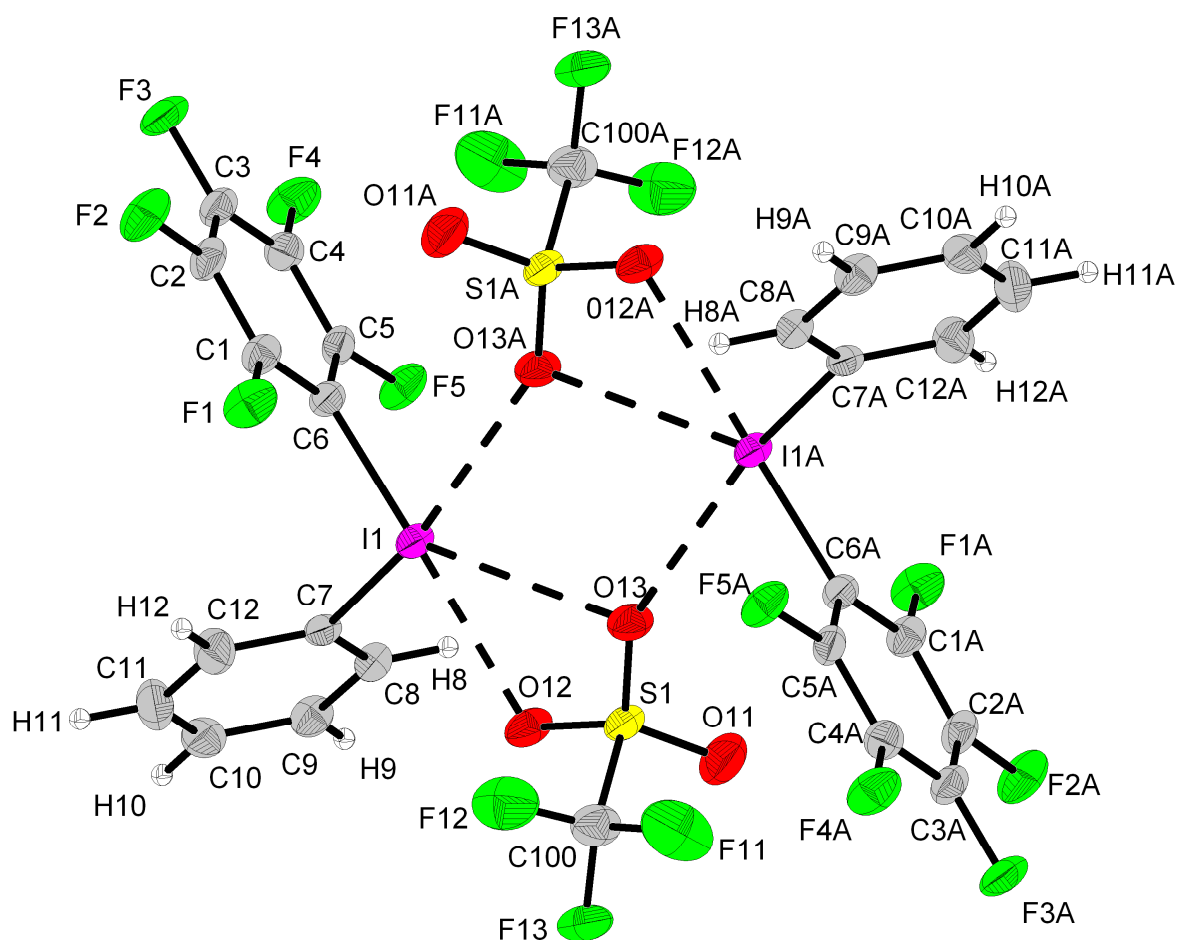
Zum anderen gelang die Synthese durch die Reaktion von Lithiumtrifluormethansulfonat mit Bis(pentafluorphenyl)iodoniumtetrafluoroborat.^[34]

Anders als bei $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ werden in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ die ^{19}F -NMR-Signale der Pentafluorphenylgruppe und des Anions beim Übergang von CH_3CN - zu CH_2Cl_2 -

Lösungen entschirmt. Dieser Befund legt für $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ nahe, dass dort abweichend ein Kontaktionenpaar vorliegt.

Allgemein können die bisher bekannten Strukturen von Di(aryl)iod(III)verbindungen in vier strukturell unterschiedliche Packungstypen eingeteilt werden, nämlich in Dimere mit achtgliedrigen Ringen ($[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}][\text{BF}_4]^{[44]}$), in Dimere mit vier- und achtgliedrigen Ringen ($[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]^{[116]}$), in Polymere mit unendlichen Zickzack-Ketten ($[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]^{[44]}$ sowie $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]^{[34]}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICl}^{[34]}$ mit Helixstruktur) und in Sechsringe, wie im Fall von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IBr}^{[34]}$.

Einkristalle von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3] \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ wurden aus einem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Gemisch im Verhältnis von 10:1 bei -50°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P-1$ mit $a = 9,6091(13) \text{ \AA}$, $b = 12,1394(16) \text{ \AA}$, $c = 16,454(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 103,727(3)^\circ$, $\beta = 106,021(2)^\circ$, $\gamma = 97,963(3)^\circ$, $V = 1748,8(4) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Es liegen drei kristallographisch unabhängige Moleküle vor.



Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/°: C(6)-I(1) 2,087(3), C(7)-I(1) 2,112(3), I(1)--O(12) 2,690(3), I(1)--O(13) 3,234(3), I(1)--O(13A) 2,844(3), C(6)-I(1)-C(7) 92,96(13). Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Im $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]^+$ -Kation (Abb. 16) werden in beiden Aryliodfragmenten die für die jeweiligen Arylgruppen spezifischen Eigenschaften wiedergefunden.

Im C_6F_5 -I-Fragment liegt im Vergleich zum C_6H_5 -I-Fragment die kürzere *ipso*-C-I-Bindung vor und die Winkelaufweitung am *ipso*-C-Atom in der C_6H_5 -Gruppe ($122,6(3)^\circ$ gegenüber $119,2(2)^\circ$; gemittelte Werte) ist ein Indiz für die Übernahme positiver Ladung durch den Phenylrest. Jede Iodonium-Einheit und ihr Anion bilden mit ihren Symmetrieäquivalenten primär einen I_2O_2 -4-Ring. Zwei weitere I--O-Kontakte erlauben alternativ eine Beschreibung als 8-Ring. Die kürzeste I-O-Bindung ($2,690(3)$ Å) liegt *trans*-ständig zum C_6F_5 -Rest. Die beiden Arylreste jedes Iodoniumkations bilden einen C-I-C Winkel von $93,0(1)^\circ$ (gemittelt) und stehen damit nahezu orthogonal zueinander. Während die beiden Chloratome in Dichlormethan keine signifikanten Kontakte zu den Iodatomen zeigen, weist ein H-Atom in Dichlormethan einen sehr schwachen intermolekularen Kontakt zu einem Sauerstoffatom einer Triflat-Gruppe ($2,537(3)$ Å) auf.

3.3.3 Darstellung von Aryliodoniumsalzen durch Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit Lewis-sauren Organosilan- und Phosphoran-Verbindungen

Die Verbindung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ (Abb. 17 u. 18) wurde aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ bzw. $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ in CH_2Cl_2 synthetisiert (Gl. 47 bzw. 48). Alternativ wurde das Salz bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ mit SiF_4 gewonnen.^[34]

Das Salz ist in Dichlormethan unlöslich und in Acetonitril nur schlecht löslich und zeigt in diesem Lösemittel im ^{19}F -NMR-Spektrum nur die drei Signale der Fluoratome der chemisch äquivalenten Pentafluorphenylreste. In Wasser gelöst kann ^{19}F -NMR-spektroskopisch zusätzlich das SiF_6 -Signal in Form eines scharfen Singulets mit einer Halbwertsbreite von 5 Hz detektiert werden. Sowohl die relativen Integralverhältnisse der Pentafluorphenylgruppen und des Silikatanions als auch die typische Lage der SiF_6 -Gruppe bei $-129,2$ ppm (Lit. $-125,0$ ppm; Lsm: CH_2Cl_2)^[117] und die $^1\text{J}(\text{F}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplungskonstante von 108 Hz (Lit.

110 Hz; Lsm: CH₂Cl₂)^[117] sprechen für das Dianion. Das [SiF₆]²⁻-Dianion in [C₆F₅(C₆H₅)I]₂[SiF₆] und in [4-FC₆H₄(C₆F₅)I]₂[SiF₆] erscheint in H₂O bei 24 °C (¹⁹F-NMR) bei –128,8 ppm bzw. bei –129,0 ppm als Singulett mit einer ¹J(F, ²⁹Si)-Kopplungskonstante von ebenfalls 108 Hz.

Im ²⁹Si-Spektrum erscheint das Signal des [SiF₆]²⁻-Dianions der letztgenannten Verbindungen bei 189,0 ppm mit der entsprechenden ¹J(Si, ¹⁹F)-Kopplungskonstante von 108 Hz. Für das [SiF₅]⁻-Anion wurde die charakteristische ¹⁹F-NMR-Verschiebung in CH₂Cl₂ bei –136 ppm gefunden mit einer ¹J(F, ²⁹Si)-Kopplungskonstante von 148 Hz.^[117]

Die Molekülstruktur von [(C₆F₅)₂I]₂[SiF₆] bestätigt die Konstitution der Verbindung. Einkristalle von [(C₆F₅)₂I]₂[SiF₆] wurden aus CH₃CN bei 20 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁/*c* mit *a* = 12,9389(15) Å, *b* = 21,791(3) Å, *c* = 20,480(2) Å, α = γ = 90°, β = 92,007(2)°, *V* = 5770,7(12) Å³ und *Z* = 8. Es liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor.

Die C-I-C-Winkel der [(C₆F₅)₂I]⁺-Kationen in [(C₆F₅)₂I]₂[SiF₆] sind annähernd rechtwinklig (91,6(6)°, gemittelt) und die *ipso*-C-I-Abstände betragen im Durchschnitt 2,08(1) Å. Besonders auffällig sind die kurzen Kationen-Anionen-Kontakte. Der kürzeste Kation-Anion-Kontakt ist mit 2,561(5) Å 26% kleiner als die Summe der I-F-van-der-Waals-Radien (3,45 Å).^[84] Die Verbindung [(C₆F₅)₂I]₂[SiF₆] stellt somit die Iodoniumverbindung mit den derzeit kürzesten intermolekularen I--F-Kontakten dar. Neben einer annähernd quadratisch planaren Umgebung um die Iodatome können noch höhere Koordinationszahlen als vier diskutiert werden. Dabei koordiniert das [SiF₆]²⁻-Dianion über Ecken, Kanten und trigonale Ebenen an I(III). Aufgrund der niedrigen Fluoridaffinitäten der konjugierten Säuren SiF₄ (71,8 kcal/mol)^[85] und [SiF₅]⁻ sowie der zweifach negativen Ladung im [SiF₆]²⁻-Dianion, ist letzteres kein schwach koordinierendes Anion.

Als Folge der kurzen I--F-Kontakte und der zwei- und dreizähligen Koordinationsmuster ist das rhomboedrische I₂F₂-Dimer (Abb. 17) Teil acht-gliedriger Ringe, an denen zwei [SiF₆]²⁻-Dianionen und zwei [(C₆F₅)₂I]⁺-Kationen beteiligt sind.

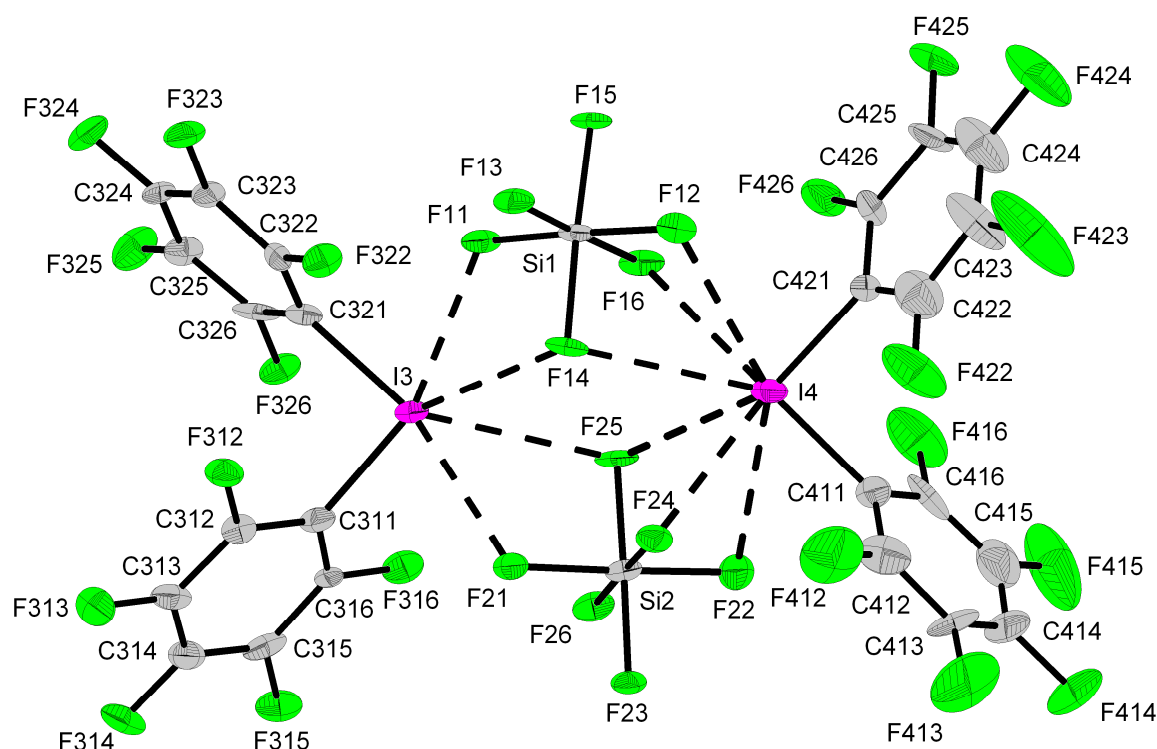


Abbildung 17: Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $[(C_6F_5)_2I]_2[SiF_6]$.

Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/°: C(411)-I(4) 2,086(10), C(421)-I(4) 2,075(10), C(411)-I(4)-C(421) 92,2(4), F(16)-I(4) 2,9041(49), F(12)-I(4) 2,8385(50), F(14)-I(4) 2,9977(50), F(22)-I(4) 3,3091(52), F(24)-I(4) 2,6803(48), F(25)-I(4) 3,1421(51), F(16)-Si(1) 1,711(5), F(13)-Si(1) 1,633(5), C(311)-I(3) 2,085(9), C(321)-I(3) 2,104(9), C(311)-I(3)-C(321) 89,6(3), F(11)-I(3) 2,6599(48), F(14)-I(3) 2,9698(49), F(21)-I(3) 2,6355(48), F(25)-I(3) 3,1011(51), F(24)-Si(2) 1,758(5), F(26)-Si(2) 1,640(5). Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Fluoratome des Dianions, die einen kurzen $[SiF_6]^{2-} \cdots I^{III}$ -Kontakt ausbilden, bedingen einen langen Si-F-Abstand und einen kurzen *trans*-ständigen Si-F-Abstand (Abb. 18). In Abbildung 18 hat das Fluoratom F(16) beispielsweise einen kurzen F(16)-I(2)-Kontakt (2,561(5) Å) und weist einen langen Si(1)-F(16)-Abstand (1,711(5) Å) auf. In *trans*-Position zu dieser Bindung wird ein kurzer Si(1)-F(13)-Abstand (1,633(5) Å) gefunden.

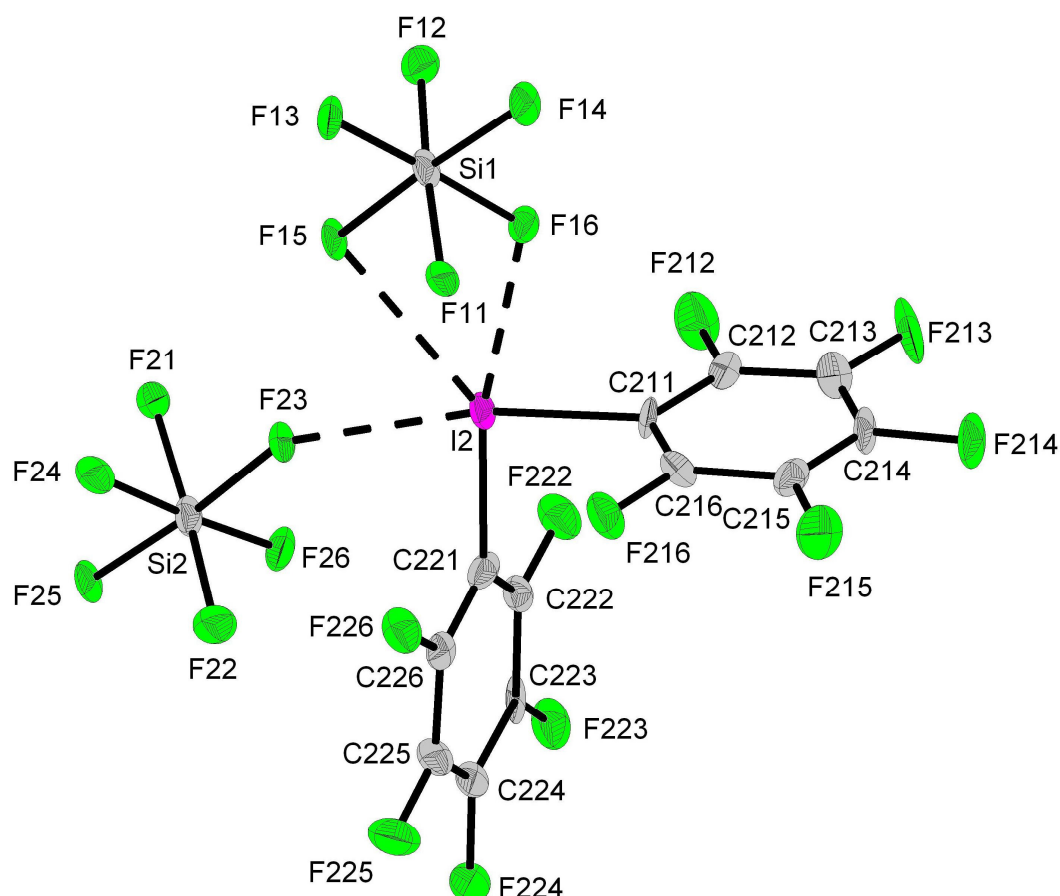


Abbildung 18: Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $[(C_6F_5)_2I]_2[SiF_6]$.

Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/°: C(211)-I(2) 2,090(7), C(221)-I(2) 2,084(9), C(211)-I(2)-C(221) 92,2(3), F(23)-I(2) 2,588(4), F(23)-Si(2) 1,698(5), F(25)-Si(2) 1,664(5), F(15)-I(2) 2,998(4), F(16)-I(2) 2,561(5), F(16)-Si(1) 1,711(5), F(13)-Si(1) 1,633(5). Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Verbindung $[C_6F_5(C_6H_5)I][PF_6]$ wurde in einer Ausbeute von 94% bei der Reaktion von $C_6F_5IF_2$ mit $C_6H_5PF_4$ in CH_2Cl_2 bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (Gl. 56) dargestellt. Einkristalle von $[C_6F_5(C_6H_5)I][PF_6]$ wurden aus CH_2Cl_2 bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P1$ mit $a = 8,2220(5)\text{ Å}$, $b = 12,6570(8)\text{ Å}$, $c = 14,9776(10)\text{ Å}$, $\alpha = 88,063(2)^\circ$, $\beta = 82,494(1)^\circ$, $\gamma = 84,338(2)^\circ$, $V = 1537,42(17)\text{ Å}^3$ und $Z = 4$. Es liegen vier kristallographisch unabhängige Moleküle vor.

Im Gegensatz zu $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3] \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ hat das $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]^+$ -Kation in $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$ einen durchschnittlich größeren C-I-C-Bindungswinkel von $96,0(9)^\circ$ und bildet schwächere intermolekulare ($\geq 2,758(6) \text{ \AA}$) Kontakte zum Anion aus. Der relativ lange Kationen-Anionen-Kontakt zum $[\text{PF}_6]^-$ -Anion geht konform mit dem schwach nukleophilen Charakter dieses Anions.

Die durchschnittliche *ipso*-C-I-Bindungslänge ($2,09(1) \text{ \AA}$) ist vergleichbar mit jener in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$. Die Kation-Anion-Wechselwirkungen eines Iodatoms mit zwei $[\text{PF}_6]^-$ -Anionen, ein- und zweizählig koordinierend, werden in Abbildung 19 dargestellt.

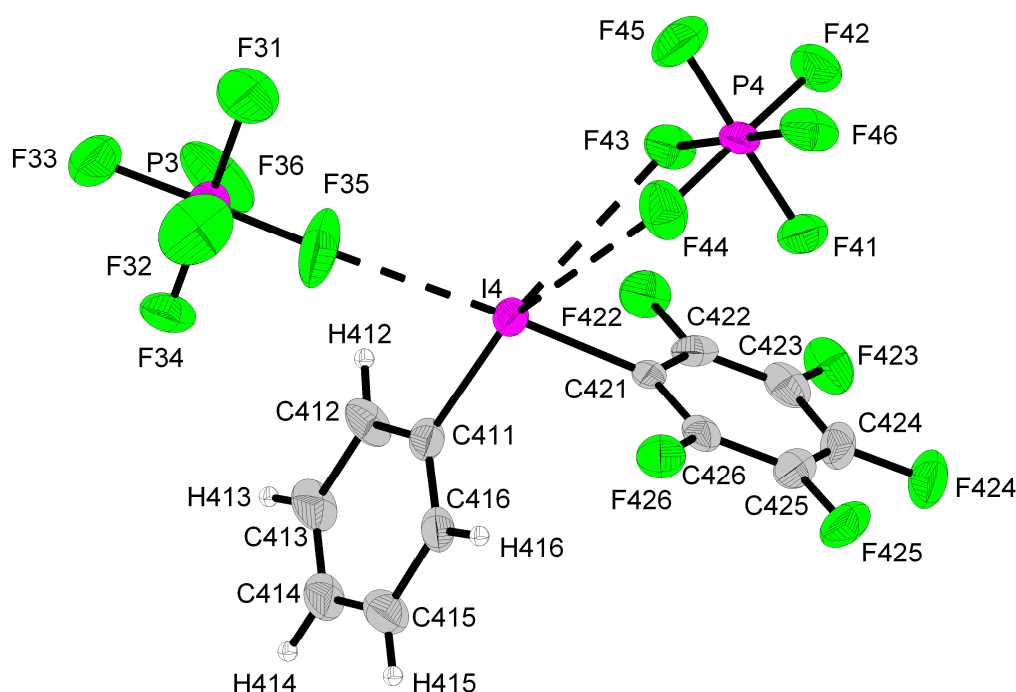


Abbildung 19: Molekülstruktur, Ausschnitt der Packung und Nummerierungsschema bei $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$.

Ausgewählte Abstände/ \AA und Winkel/ $^\circ$: C(421)-I(4) $2,061(8)$, C(411)-I(4) $2,117(8)$, C(411)-I(4)-C(421) $95,8(3)$, F(35)-I(4) $2,758(6)$, F(43)-I(4) $3,1036(51)$, F(44)-I(4) $3,1941(64)$, F(35)-P(3) $1,589(7)$, F(33)-P(3) $1,620(7)$, F(43)-P(4) $1,623(5)$, F(44)-P(4) $1,577(6)$, F(42)-P(4) $1,607(6)$, F(46)-P(4) $1,588(5)$. Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

IV. *Experimenteller Teil*

4.1 Vorbemerkungen zu den experimentellen Arbeiten

4.1.1 Arbeitsmethoden und Ausgangsverbindungen

Präparative Arbeiten unter Ausschluss von Feuchtigkeit wurden unter Argonschutzgasatmosphäre (Ar 4.8 mit folgenden Verunreinigungen: $< 10 \text{ ppmV N}_2$, $\leq 5 \text{ ppmV H}_2\text{O}$, $< 2 \text{ ppmV O}_2$, $< 0,5 \text{ ppmV C}_n\text{H}_m$, $< 0,1 \text{ ppmV H}_2$) durchgeführt. Die Nachtrocknung von Argon erfolgte durch Passieren einer Sicapent[®]-Trockenstrecke ($\varnothing_i \approx 14,5 \text{ mm}$, $l \approx 282 \text{ mm}$). Bei Reaktionen mit BF_3 in einer Edelstahlapparatur wurde Argon nicht nachgetrocknet. Hydrolyseempfindliche Feststoffe wurden in einer Glovebox (Firma Braun, Gasreinigung MB 100 G) unter trockener Argonatmosphäre ($\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$) gehandhabt.

Bei Reaktionen in perfluorierten Kunststoffgefäßen wurden FEP-Fallen in drei verschiedenen Größen ($\varnothing_a = 4,1 \text{ mm}$, $\varnothing_i = 3,5 \text{ mm}$ (,Inliner'); $\varnothing_a = 9,0 \text{ mm}$, $\varnothing_i = 8,0 \text{ mm}$ (,8-mm-FEP-Falle'); $\varnothing_a = 25,4 \text{ mm}$, $\varnothing_i = 23,0 \text{ mm}$ (,23-mm-FEP-Falle')) verwendet. Zusätzlich wurden PFA-Fallen ($\varnothing_a = 14,0 \text{ mm}$, $\varnothing_i = 11,7 \text{ mm}$) eingesetzt.

Lösungen und Suspensionen wurden mittels ‚Überdrucktechnik‘ von Falle zu Falle überführt. Dazu wurde die Ausgangs- und Zielfalle jeweils mit doppelt durchbohrtem Teflonstopfen über einen Teflonschlauch ($\varnothing_a = 1,5 \text{ mm}$; $\varnothing_i = 0,7 \text{ mm}$ oder $\varnothing_a = 3,0 \text{ mm}$; $\varnothing_i = 2,0 \text{ mm}$) verbunden. An der zweiten Bohrung der Ausgangsfalle wurde Argonüberdruck ($<< 500 \text{ hPa}$) aufgebaut. Durch Absenken des Teflon-Transferschlauches in die Lösung/Suspension der Ausgangsfalle wurde der Transfer in die Zielfalle durchgeführt. Die Zielfalle wurde durch einen schwachen Argonstrom an der zweiten Bohrung (mit aufgesetztem T-Stück) vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt.

Das Einleiten des leicht hydrolysierbaren Gases BF_3 in Reaktionsansätze (FEP-Fallen mit doppelt durchbohrten Teflonstopfen) erfolgte mittels Teflonschlauch. Um Spuren HF z.B. aus BF_3 zu entfernen, wurde der Gasstrom vorher durch eine gerührte Suspension von NaF in CH_2Cl_2 bei *ca.* $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ (23-mm-FEP-Falle mit doppelt durchbohrtem Teflonstopfen) geleitet. Die Reaktionsfalle wurde wie bei der ‚Überdrucktechnik‘ vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt.

Kältebäder von 0 °C wurden aus Wasser und Eis, Kältebäder unter 0 °C aus Ethanol und Trockeneis bzw. flüssigem Stickstoff hergestellt.

Bei Arbeiten mit HF oder hydrolysierbaren Fluorverbindungen wurden Komponenten verwendet, die aus perfluorierten Kunststoffen wie PTFE, FEP oder PFA bestanden.

PTFE (Poly(tetrafluorethylen)):

$(-\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$; max. Arbeitstemperatur: 260 °C.

FEP (Tetrafluorethylenhexafluorpropylen-Blockcopolymer):

$[-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3))_m]_x$; Smp.: *ca.* 270 °C; max. Arbeitstemperatur: 205 °C.

PFA (Tetrafluorethylentrifluorperfluoralkoxyethylen-Blockcopolymer):

$[-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-(\text{CF}(\text{OR}_f)-\text{CF}_2)_m]_x$; Smp.: *ca.* 304 °C; max. Arbeitstemperatur: 260 °C.

Wurden ‚23-mm-FEP-Fallen‘ im Vakuum bei Temperaturen > 80 °C verwendet, so mussten diese durch ein außen eng anliegendes Glasrohr oder eine VA-Feder (W = 1 mm) vor Deformation geschützt werden.

Reduktion der Elektrostatik bei Wägeprozessen

Zur Minimierung elektrostatischer Störungen beim Wägen in FEP-Gefäßen wurden diese mittels eines Ionisierungsgebläses (YIB01-0DR, Fa. Sartorius) vor der Wägung 30 s lang im Abstand von 10 cm behandelt.

Löslichkeitsbestimmung

Zur Löslichkeitsbestimmung wurden Suspensionen der Substanzen in den entsprechenden Lösemitteln (definierte Volumina) hergestellt. Die Bestimmung erfolgte ^{19}F -NMR-spektroskopisch durch Vergleich der Integrale mit den Integrationsstandards Benzotrifluorid oder 1,3,5-Trifluorbenzen.

Trocknung und Reinigung von Lösemitteln und Laborhilfsmitteln

Die verwendeten Lösemittel wurden nach Standardmethoden gereinigt, getrocknet und über Molsieb (3 Å) aufbewahrt, soweit nicht anderweitig angegeben.^[118]

Molsieb:

Molsieb (3 Å) wurde dreimal mit siedendem Wasser gewaschen und einen Tag lang im Trockenschrank bei 80 °C vorgetrocknet. Nach Überführung in eine Glasfalle wurde das Molsieb im dynamischen Vakuum eine Stunde lang bei 180 °C und vier Stunden lang bei 340 °C getrocknet. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde mit nachgetrocknetem Ar Atmosphärendruck hergestellt und die Glasfalle so gelagert.

Dichlormethan:

Die Entfernung des Stabilisators (Amylen, $\text{CH}_3\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$) erfolgte nach folgender Methode: CH_2Cl_2 (1 L) wurde mit konz. H_2SO_4 (150 mL) geschüttelt, mit 5%iger Na_2CO_3 -Lösung (200 mL) und H_2O (200 mL) gewaschen, zweimal über P_4O_{10} unter Ar destilliert und über Molsieb (3 Å) gelagert.

Acetonitril:

CH_3CN wurde unter Rückfluss über KMnO_4 (5 g/L CH_3CN) gekocht, unter Ar abdestilliert, zweimal über P_4O_{10} unter Rückfluss gekocht und unter Ar abdestilliert und schließlich über Molsieb (3 Å) gelagert.

n-Pentan, *n*-Hexan:

n-Pentan und *n*-Hexan wurden einmal über P_4O_{10} unter Rückfluss gekocht, unter Ar abdestilliert und über Na aufbewahrt.

Diethylether:

Diethylether wurde über Natrium aufbewahrt.

CCl_3F :

„Kaltron 11“ wurde über Molsieb (3 Å) getrocknet.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$:

Trimethylsilylchlorid wurde vor jeder Verwendung unter Ar destilliert. Dabei wurde ein großer Vorlauf genommen und verworfen.

 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$:

$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ wurde vor jeder Verwendung über P_4O_{10} unter Ar destilliert.

2,6-Lutidin, 2-Picolin, Pyridin:

Die Amine 2,6-Lutidin, 2-Picolin und Pyridin wurden zweimal über Natrium unter Ar fraktioniert destilliert.

Umgang mit aHF und wässriger HF

Beim Umgang mit Fluorwasserstoff und Flusssäure sind besondere Vorsichtsmaßnahmen zu beachten. Bei direktem Hautkontakt wirken diese Chemikalien lokal ätzend und können die Haut leicht durchdringen. Die Reaktion mit Calcium- und Magnesiumionen im Körper bewirkt u.a. die Hemmung lebenswichtiger Enzyme, so dass akut bedrohliche Stoffwechselstörungen oder Beeinträchtigungen der Nieren- bzw. Leberfunktion eintreten können (Resorptive Giftwirkung). Das Einatmen von gasförmigen Fluorwasserstoff oder von flusssäurehaltigen Aerosolen muss grundsätzlich vermieden werden, da es zu Reizungen, Verätzungen und Lungenödemen führt.^[119]

Beim Umgang mit aHF bestand die Schutzkleidung neben dem Laborkittel aus Schutzhandschuhen (Polychlorpropen, Butylkautschuk), aus einer HF undurchlässigen Gummischürze sowie aus einem Schutzhelm mit Gesichtsschutz. Für die Erste Hilfe im Fall von leichten Verätzungen der Haut stand am Arbeitsplatz stets ein Vorrat an Calciumgluconat-Gel bereit.^[120]

Verwendete Chemikalien

• Aceton	Laborbestand
• Ar	Air Liquide, Ar 4.8 (Wassergehalt ≤ 5 Vol. ppm)
• BF ₃	Air Liquide, $\leq 99,5$ Vol. % (< 20 Vol. ppm SO ₂ , < 20 Vol. ppm SO ₃ , < 300 Vol. ppm SiF ₄ , < 4000 Vol. ppm inerte Gase)
• Bi(C ₆ F ₅) ₃	Laborbestand
• Chinolin	Merck KGaA
• CCl ₃ F (Kaltron 11)	Solvay Fluor u. Derivate GmbH
• C ₆ F ₆	Bristol Organics Ltd.
• 1,3,5-F ₃ C ₆ H ₃	Bristol Organics Ltd.
• CH ₂ Cl ₂	Riedel-de Häen
• CD ₂ Cl ₂	Deutero GmbH, 99,6 Atom% D
• CH ₃ CN	Riedel-de Häen
• CD ₃ CN	Deutero GmbH, 99,6 Atom% D
• (CH ₃ CH ₂) ₂ O	Fluka, $\geq 99\%$
• CF ₃ CH ₂ OH	Solvay Fluor u. Derivate GmbH
• (CF ₃ CO) ₂ O	Solvay Fluor u. Derivate GmbH
• (CH ₃) ₃ SiCN	Acros Organics
• (CH ₃) ₃ SiCl	Janssen Chimica, $> 97\%$
• (CH ₃) ₃ SiNCS	Acros Organics
• CF ₃ SO ₂ N(CF ₃) ₂	Merck KGaA
• C ₆ F ₅ I	Bristol Organics Ltd.
• 2-FC ₆ H ₄ I	ABCR
• 3-FC ₆ H ₄ I	ABCR
• 4-FC ₆ H ₄ I	ABCR
• C ₆ H ₅ CF ₃	Fluorochem Ltd.
• C ₆ H ₅ PF ₄	Laborbestand
• F ₂	Solvay Fluor u. Derivate GmbH
• HF (48%)	Riedel-de Häen

• $\text{K}[\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_3]$	Laborbestand
• KI	Laborbestand
• 2,6-Lutidin	Laborbestand
• $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{I}][\text{BF}_4]$	Laborbestand
• Mg	Merck KGaA
• Molekularsieb (3 Å)	Merck KGaA, Perlform (≈ 2 mm)
• Na	Sigma-Aldrich
• NaF	Riedel-de Hen
• <i>n</i> -Hexan	Fisher Scientific
• <i>n</i> -Pentan	Merck KGaA
• Peressigsäure (40%) in Essigsäure	Fluka
• P_4O_{10}	Merck KGaA, p.a.
• 1,10-Phenanthrolin (wasserfrei)	Merck KGaA
• 2-Picolin	Laborbestand
• Pyridin	Merck KGaA
• Pyridin·HCl	Laborbestand
• RbF	ABCR
• SbF_3	Riedel-de Häen
• Sicapent [®] mit Indikator	Merck KGaA

Darstellung der Ausgangsverbindungen:

Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ ^[121]

In eine $\text{K}[\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_3]$ (2,066 g, 11,23 mmol)/ CH_2Cl_2 -Suspension (10 mL) wurde in einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23$ mm) unter starkem Rühren BF_3 (54 mmol) bei -45 °C 135 Minuten lang eingeleitet. Die Suspension (farblose Lösung mit hellbraunem Feststoff) wurde in der geschlossenen FEP-Falle 1 h lang bei -30 °C gerührt. Überschüssiges BF_3 wurde im statischen (-78 °C, 3 min) und im dynamischen Vakuum (0,05 hPa, -78 °C, 15 min) entfernt. Die $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung wurde bei -70 °C separiert und der Reaktionsrückstand mit CH_2Cl_2 (2 mL) extrahiert. Nach NMR-spektroskopischer Untersuchung wurden die beiden

Lösungen vereinigt. Der Umsatz wurde mit dem Integrationsstandard Benzotrifluorid ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmt.

Ausbeute: 72% (8,14 mmol)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

$\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ $-93,8$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 144\text{ Hz}$, 2F, BF_2)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

$\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ 7,91 (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), 7,76 (m, 1H, H^4), 7,50 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

^{11}B -NMR (96,29 MHz, CH_2Cl_2 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

$\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ 23,8 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 239\text{ Hz}$, BF_2)

Darstellung von $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ ^[49]

Zu einer $\text{4-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ (2,973 g, 11,44 mmol)/ CH_2Cl_2 -Suspension (15 mL) in einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23\text{ mm}$) wurde bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ unter starkem Rühren eine $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ (11,10 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (15 mL) innerhalb von 30 Minuten in zehn Portionen gegeben. Spontan änderte sich die Suspension: weißer Feststoff und schwach gelbe Lösung. Die Suspension wurde 15 Minuten lang bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und 15 Minuten lang bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Dabei resultierte eine Lösung. Die Lösung wurde auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und bildete dabei eine Suspension. Die Mutterlauge wurde bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ separiert und mit *n*-Pentan (15 mL) versetzt und ergab dann eine Suspension. Die Mutterlauge wurde vom Feststoff separiert. Die beiden Feststofffraktionen wurden im Vakuum (0,05 hPa, $20\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h) getrocknet. Nach NMR-spektroskopischer Untersuchung wurden die beiden Feststofffraktionen vereinigt. Einkristalle von $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ wurden aus CH_2Cl_2 bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gezüchtet.

Ausbeute: 88% (3,475 g + 0,400 g (nach *n*-Pentan-Zusatz) = 3,875 g, 10,04 mmol)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , $24\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

$[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ $-104,3$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 8\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 4\text{ Hz}$, 1F, 4- FC_6H_4),
 $-146,3$ (s, $\Delta\delta(^{10}\text{B} - ^{11}\text{B}) = 0,056\text{ ppm}$, 4F, BF_4)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][BF₄] 8,03 (m, 4H, H^{2,6}, 4-FC₆H₄ u. C₆H₅), 7,67 (m, 1H, H⁴, C₆H₅), 7,50 (m, 2H, H^{3,5}, C₆H₅), 7,19 (m, 2H, H^{3,5}, 4-FC₆H₄)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][BF₄] 165,1 (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 256$ Hz, C⁴, 4-FC₆H₄), 138,2 (d, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 9$ Hz, C^{2,6}, 4-FC₆H₄), 135,2 (s, C^{2,6}, C₆H₅), 132,9 (s, C⁴, C₆H₅), 132,4 (s, C^{3,5}, C₆H₅), 119,8 (d, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 23$ Hz, C^{3,5}, 4-FC₆H₄), 112,6 (s, C¹, C₆H₅), 105,3 (d, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3$ Hz, C¹, 4-FC₆H₄)

^{11}B -NMR (96,29 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][BF₄] -2,1 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 6$ Hz, 4F, BF₄)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][BF₄] -104,5 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 9$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 5$ Hz, $^1J(\text{F}^4, ^{13}\text{C}^4) = 253$ Hz, 1F, 4-FC₆H₄), -147,4 (m, 4F, BF₄)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][BF₄] 8,12 (m, 4H, H^{2,6}, 4-FC₆H₄ u. C₆H₅), 7,65 (m, 1H, H⁴, C₆H₅), 7,49 (m, 2H, H^{3,5}, C₆H₅), 7,24 (m, 2H, H^{3,5}, 4-FC₆H₄)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][BF₄] 165,5 (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 254$ Hz, C⁴, 4-FC₆H₄), 138,9 (d, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 9$ Hz, C^{2,6}, 4-FC₆H₄), 135,8 (s, C^{2,6}, C₆H₅), 133,5 (s, C⁴, C₆H₅), 132,9 (s, C^{3,5}, C₆H₅), 120,3 (d, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 23$ Hz, C^{3,5}, 4-FC₆H₄), 114,0 (s, C¹, C₆H₅), 107,0 (d, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 2$ Hz, C¹, 4-FC₆H₄)

^{11}B -NMR (96,29 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][BF₄] -1,4 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4$ Hz, 4F, BF₄)

Darstellung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ ^[49]

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,512 g, 1,542 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (2,5 mL) wurde in einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8$ mm) unter starkem Rühren eine $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ (1,543 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (2,5 mL) bei -50 °C in drei Portionen innerhalb von 10 Minuten getropft. Spontan bildete sich eine braune Lösung, die nach 10 Minuten auf 20 °C aufgewärmt wurde. Beim Abkühlen der Lösung auf -78 °C resultierte keine Suspension. Das Lösemittel wurde im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) entfernt und der verbleibende beigefarbene Feststoff mit *n*-Pentan (4 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 30 min) getrocknet.

Ausbeute: 97% (0,69 g, 1,50 mmol)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ $-121,2$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-142,1$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-144,4$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 6$ Hz, 4F, BF_4), $-156,1$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ $8,11$ (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), $7,75$ (tt, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^{3,5}) = 8$ Hz, $^4J(\text{H}^4, \text{H}^{2,6}) = 1$ Hz, 1H, H^4), $7,55$ (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ $146,5$ (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^{2,6}) = 254$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, C_6F_5), $145,7$ (dt, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 263$ Hz, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^{3,5}) = 13$ Hz, $^3J(\text{C}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, C^4 , C_6F_5), $137,4$ (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5}) = 259$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, C_6F_5), $135,9$ (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{H}^{3,5}) = 172$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, C_6H_5), $133,7$ (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 165$ Hz, C^4 , C_6H_5), $132,7$ (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{H}^{2,6}) = 168$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, C_6H_5), $112,6$ (t, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^{2,6}) = 12$ Hz, C^1 , C_6H_5), $84,8$ (td, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 26$ Hz, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 5$ Hz, C^1 , C_6F_5)

^{11}B -NMR (96,29 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ $-2,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz, 4F, BF_4)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ -121,3 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -142,8 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), -147,6 (m, 4F, BF_4), -156,2 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ 8,17 (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), 7,74 (m, 1H, H^4), 7,56 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ 147,1 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^{2,6}) = 252$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, C_6F_5), 146,3 (dt, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 261$ Hz, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^{3,5}) = 13$ Hz, $^3J(\text{C}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, C^4 , C_6F_5), 138,3 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5}) = 256$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, C_6F_5), 136,9 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{H}^{3,5}) = 171$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, C_6H_5), 134,5 (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 166$ Hz, C^4 , C_6H_5), 133,4 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{H}^{2,6}) = 168$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, C_6H_5), 114,6 (t, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^{2,6}) = 13$ Hz, C^1 , C_6H_5), 86,5 (td, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 26$ Hz, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 5$ Hz, C^1 , C_6F_5)

^{11}B -NMR (96,29 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ -1,7 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz, 4F, BF_4)

Darstellung von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ ($x = 2, 3, 4$)^[122-124]

In einem 100 mL Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Thermometer und Rückflusskühler wurde x -Fluoriodbenzen ($x = 2$: 10,46 g, 40,23 mmol; $x = 3$: 10,47 g, 40,27 mmol; $x = 4$: 82,152 g, 370,098 mmol) vorgelegt und bei Eiskühlung eine 40%ige Peressigsäure (20 mL, 299,8 mmol; in Essigsäure) tropfenweise innerhalb von 45 Minuten zugegeben. Das Zweiphasensystem wurde auf 20 °C erwärmt. Wenn spontan keine exotherme Reaktion einsetzte, wurde der Reaktionsansatz erwärmt ($x = 2$: 70 °C, 2,5 h; $x = 3$: 50 °C, 1,5 h; $x = 4$: 70 °C, 2 h). Dabei resultierte eine Suspension. Der weiße Feststoff wurde isoliert, zweimal mit Diethylether (15 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) getrocknet.

2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$:

Ausbeute: 42% (5,74 g, 16,88 mmol)

Smp.: 128 °C (Lit. 130 bis 132 °C)^[16]

Die Löslichkeit in CH₂Cl₂ bei 24 °C wurde mit Benzotrifluorid als Integrationsstandard ¹⁹F-NMR-spektroskopisch zu 306,85 g/L bestimmt.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ -96,9 (ddd, ³J(F²,H³) = 7 Hz, ⁴J(F²,H⁴) = 6 Hz, ⁴J(F²,H⁶) = 6 Hz, ¹J(F²,¹³C²) = 253 Hz, 1F, 2-FC₆H₄)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ 8,14 (m, 1H, H⁵), 7,64 (m, 1H, H⁶), 7,40 (m, 1H, H³), 7,29 (m, 1H, H⁴), 1,93 (s, Δv_{1/2} = 3 Hz, ¹J(H,¹³C) = 130 Hz, 6H, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ 176,8 (s, -CO₂), 159,3 (d, ¹J(C²,F²) = 252 Hz, C²), 137,0 (s, C⁵), 134,8 (d, ³J(C⁶,F²) = 8 Hz, C⁶), 126,3 (d, ³J(C⁴,F²) = 3 Hz, C⁴), 116,4 (d, ²J(C³,F²) = 23 Hz, C³), 108,7 (d, ²J(C¹,F²) = 24 Hz, C¹), 19,8 (s, CH₃)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ -96,7 (ddd, ³J(F²,H³) = 9 Hz, ⁴J(F²,H⁴) = 6 Hz, ⁴J(F²,H⁶) = 6 Hz, ¹J(F²,¹³C²) = 251 Hz, 1F, 2-FC₆H₄)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ 8,20 (m, 1H, H⁵), 7,68 (m, 1H, H⁶), 7,46 (m, 1H, H³), 7,33 (m, 1H, H⁴), 1,87 (s, Δv_{1/2} = 5 Hz, 6H, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ 176,7 (s, -CO₂), 160,0 (d, ¹J(C²,F²) = 251 Hz, C²), 138,0 (s, C⁵), 136,3 (d, ³J(C⁶,F²) = 8 Hz, C⁶), 127,6 (d, ³J(C⁴,F²) = 3 Hz, C⁴), 117,1 (d, ²J(C³,F²) = 22 Hz, C³), 109,4 (d, ²J(C¹,F²) = 24 Hz, C¹), 20,0 (s, CH₃)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 87 [48], 165 [18], 179 [15], 251 [25], 275 [100], 446 [3], 463 [8], 491 [96], 533 [13], 644 [15], 685 [38], 821 [8], 929 [8], 1010 [10], 1019 [24], 1039 [5], 1118 [2], 1168 [3],

1234 [6], 1267 [5], 1291 [18], 1361 [2], 1437 [2], 1477 [2], 1577 [4], 1590 [5], 1639 [6], 2937 [23], 3008 [7], 3052 [9], 3070 [28], 3155 [2] cm^{-1} .

3-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂:

Ausbeute: 66% (9 g, 26,46 mmol)

Smp.: 143 °C (Lit. 144 bis 145 °C)^[125]

Die Löslichkeit in CH₂Cl₂ bei 24 °C wurde mit Benzotrifluorid als Integrationsstandard ¹⁹F-NMR-spektroskopisch zu 226,09 g/L bestimmt.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ -108,6 (m, ¹J(F³, ¹³C³) = 253 Hz, 1F, 3-FC₆H₄)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ 7,86 (m, 2H, H^{2,6}), 7,51 (m, 1H, H⁵), 7,24 (m, 1H, H⁴), 1,98 (s, Δv_{1/2} = 2 Hz, ¹J(H, ¹³C) = 130 Hz, 6H, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ 176,5 (s, -CO₂), 162,3 (d, ¹J(C³,F³) = 253 Hz, C³), 132,0 (d, ³J(C⁵,F³) = 8 Hz, C⁵), 130,7 (d, ⁴J(C⁶,F³) = 4 Hz, C⁶), 122,3 (d, ²J(C²,F³) = 25 Hz, C²), 120,1 (d, ³J(C¹,F³) = 8 Hz, C¹), 119,0 (d, ²J(C⁴,F³) = 21 Hz, C⁴), 19,9 (s, CH₃)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ -108,3 (m, ¹J(F³, ¹³C³) = 252 Hz, 1F, 3-FC₆H₄)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ 7,94 (m, 2H, H^{2,6}), 7,57 (m, 1H, H⁵), 7,37 (m, 1H, H⁴), 1,91 (s, überlagert vom Lösemittelsignal, 6H, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ 177,4 (s, -CO₂), 163,0 (d, ¹J(C³,F³) = 252 Hz, C³), 133,4 (d, ³J(C⁵,F³) = 8 Hz, C⁵), 132,0 (d, ⁴J(C⁶,F³) = 3 Hz, C⁶), 123,2 (d, ²J(C²,F³) = 25 Hz, C²), 120,9 (d, ³J(C¹,F³) = 8 Hz, C¹), 120,0 (d, ²J(C⁴,F³) = 21 Hz, C⁴), 20,2 (s, CH₃)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 98 [49], 168 [13], 188 [7], 256 [34], 276 [98], 491 [100], 519 [7], 551 [2], 653 [11], 683 [37], 705 [8], 754 [3], 844 [2], 928 [7], 997 [44], 1015 [10], 1054 [5], 1163 [3], 1215 [6], 1290 [10], 1363 [2], 1436 [3], 1472 [2], 1582 [8], 1637 [5], 2937 [23], 2990 [6], 3075 [34], 3159 [2] cm^{-1} .

4-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂:

Ausbeute: 41% (51,82 g, 152,37 mmol)

Smp.: 179 °C (Lit. 177 bis 179 °C)^[125]

Die Löslichkeit in CH₂Cl₂ bei 24 °C wurde mit Benzotrifluorid als Integrationsstandard ¹⁹F-NMR-spektroskopisch zu 85,53 g/L bestimmt.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ -106,9 (m, ¹J(F⁴, ¹³C⁴) = 255 Hz, 4-FC₆H₄)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ 8,07 (m, 2H, H^{2,6}), 7,19 (m, 2H, H^{3,5}), 1,96 (s, $\Delta v_{1/2}$ = 4 Hz, ¹J(H, ¹³C) = 130 Hz, 6H, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ 176,4 (s, -CO₂), 164,2 (d, ¹J(C⁴, F⁴) = 254 Hz, C⁴), 137,5 (d, ³J(C^{2,6}, F⁴) = 9 Hz, C^{2,6}), 118,3 (d, ²J(C^{3,5}, F⁴) = 23 Hz, C^{3,5}), 115,0 (d, ⁴J(C¹, F⁴) = 4 Hz, C¹), 19,9 (s, CH₃)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ -106,2 (tt, ³J(F⁴, H^{3,5}) = 9 Hz, ⁴J(F⁴, H^{2,6}) = 5 Hz, 1F, 4-FC₆H₄)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ 8,13 (m, 2H, H^{2,6}), 7,26 (m, 2H, H^{3,5})

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ 177,3 (s, -CO₂), 165,1 (d, ¹J(C⁴, F⁴) = 251 Hz, C⁴), 138,8 (d, ³J(C^{2,6}, F⁴) = 9 Hz, C^{2,6}), 119,2 (d, ²J(C^{3,5}, F⁴) = 23 Hz, C^{3,5}), 115,9 (d, ⁴J(C¹, F⁴) = 3 Hz, C¹), 20,2 (s, CH₃)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 72 [58], 100 [79], 146 [13], 171 [30], 213 [13], 223 [13], 240 [26], 267 [94], 281 [58], 413 [12], 413 [3], 492 [100], 580 [6], 622 [9], 681 [38], 704 [7], 758 [39], 806 [25], 829 [4], 927 [12], 1007 [15], 1053 [9], 1096 [2], 1100 [2], 1169 [8], 1229 [4], 1271 [4], 1293 [12], 1362 [3], 1487 [3], 1578 [8], 1594 [4], 1640 [8], 2937 [26], 3038 [6], 3068 [29], 3154 [2] cm^{-1} .

Darstellung von 4-FC₆H₄I(O₂CCF₃)₂^[126]

Zu einer 4-FC₆H₄IF₂ (0,099 g, 0,381 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (0,6 mL) wurde Trifluor-essigsäureanhydrid (150 μL , 1,08 mmol) bei 20 °C gegeben. In der farblosen Lösung wurde eine Bildung von Gasbläschen beobachtet. Nach 20 h wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Der resultierende weiße Feststoff wurde im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 2 h) getrocknet.

Ausbeute: 98% (0,168 g, 0,375 mmol).

Smp.: 96 °C (Lit. 94 bis 96 °C)^[127]

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I(O₂CCF₃)₂ -74,3 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz, $^1J(\text{F}, ^{13}\text{C}) = 288$ Hz, $^2J(\text{F}, ^{13}\text{C}) = 41$ Hz, 6F, -CCF₃), -102,2 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 8$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 4$ Hz, $^1J(\text{F}^4, ^{13}\text{C}^4) = 258$ Hz, 1F, 4-FC₆H₄)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I(O₂CCF₃)₂ 8,26 (m, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{H}^{2,6}) = 172$ Hz, 2H, H^{2,6}), 7,29 (m, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{H}^{3,5}) = 167$ Hz, 2H, H^{3,5})

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I(O₂CCF₃)₂ 165,2 (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 258$ Hz, C⁴), 160,7 (q, $^2J(\text{C}, \text{F}) = 41$ Hz, -CCF₃), 138,2 (d, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 10$ Hz, C^{2,6}), 119,5 (d, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 23$ Hz, C^{3,5}), 116,4 (d, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 4$ Hz, C¹), 112,7 (q, $^1J(\text{C}, \text{F}) = 288$ Hz, -CCF₃)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I(O₂CCF₃)₂ -73,2 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz, $^1J(\text{F}, ^{13}\text{C}) = 288$ Hz, $^2J(\text{F}, ^{13}\text{C}) = 40$ Hz, 6F, -CCF₃), -102,3 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 9$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 5$ Hz, $^1J(\text{F}^4, ^{13}\text{C}^4) = 255$ Hz, 1F, 4-FC₆H₄)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I(O₂CCF₃)₂ 8,34 (m, $^1J(\text{H}^{2,6}, ^{13}\text{C}^{2,6}) = 172$ Hz, 2H, H^{2,6}), 7,32 (m, $^1J(\text{H}^{3,5}, ^{13}\text{C}^{3,5}) = 170$ Hz, 2H, H^{3,5})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I(O₂CCF₃)₂ 166,0 (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 255$ Hz, C⁴), 161,0 (q, $^2J(\text{C}, \text{F}) = 40$ Hz, -CCF₃), 139,6 (d, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 10$ Hz, C^{2,6}), 120,2 (d, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 23$ Hz, C^{3,5}), 118,3 (d, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3$ Hz, C¹), 113,8 (q, $^1J(\text{C}, \text{F}) = 288$ Hz, -CCF₃)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 84 [59], 107 [36], 139 [100], 158 [28], 177 [14], 211 [3], 244 [26], 286 [8], 307 [32], 345 [12], 508 [90], 582 [8], 609 [29], 623 [12], 736 [7], 808 [21], 852 [18], 862 [23], 1004 [3], 1046 [10], 1159 [8], 1238 [6], 1367 [14], 1397 [17], 1578 [9], 1593 [4], 1684 [14], 1718 [10], 3074 [18], 3089 [17] cm^{-1} .

Darstellung von 4-FC₆H₄IO^[122-124]

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8$ mm) wurde zu einer 4-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂ (0,320 g, 0,941 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (5 mL) unter starkem Rühren eine wässrige NaOH-Lösung (3 N, 3 mL, 9 mmol) gegeben. Es resultierte eine Suspension. Nach 2 h wurde die Mutterlauge dekantiert und der hellgelbe Feststoff mit H₂O (5 mL), CH₂Cl₂ (6 mL) und *n*-Pentan (5 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 2 h) getrocknet. Der Feststoff war weder in CH₂Cl₂ noch in CH₃CN ^{19}F - und ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbar löslich.

Ausbeute: 76% (0,170 g, 0,714 mmol)

Zerspkt.: 227 °C (explosionsartig) (Lit. 205 bis 207°C)^[36, 128]

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 64 [59], 75 [100], 143 [68], 192 [45], 206 [50], 222 [25], 269 [6], 338 [42], 462 [64], 518 [18], 578 [8], 626 [4], 808 [9], 1052 [3], 1151 [2], 1588 [2], 3069 [7] cm^{-1} .

Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ ^[33, 35]

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23$ mm) wurde $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ (2,0 g, 6,8 mmol, 0,9 mL), gelöst in CCl_3F (K11) (10 mL), vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurde bei -78 °C mit Stickstoff verdünntes Fluor (10 Vol%, vorgekühlt bei -80 °C) in die Lösung geleitet. Die Regulierung des Gasstromes erfolgte mit einem Hoke-Nadelregelventil (1335G6B). Durch ein NaF-Trockenrohr entwich das austretende N_2 -Gas. Die Vollständigkeit der Umsetzung konnte daran festgemacht werden, dass kein Fluor mehr vom Reaktionsgemisch aufgenommen wurde (F_2 -Nachweis durch feuchtes KI-Papier). Der ausgefallene Niederschlag wurde vor Abtrennen der Mutterlauge bei -78 °C kalt zentrifugiert und mit CCl_3F gewaschen. Der weiße Feststoff wurde im Vakuum (0,05 hPa, -60 °C, 2 h; 20 °C, 4 h) getrocknet.

Ausbeute: 93% (2,11 g, 6,36 mmol)

Die Löslichkeit in *n*-Hexan bei 24 °C wurde mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ als Integrationsstandard ^{19}F -NMR-spektroskopisch zu 4 g/L bestimmt.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, ≤ 10 mg $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ in 0,3 mL CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ $-122,1$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-143,6$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-156,9$ (m, 2F, *m*- C_6F_5), $-158,7$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 13$ Hz, 2F, IF_2)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, ≤ 10 mg $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ in 0,3 mL CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ $-122,9$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-144,5$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-157,0$ (m, 2F, *m*- C_6F_5), $-160,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 14$ Hz, 2F, IF_2)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, ≤ 10 mg $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ in 0,3 mL *n*-Hexan, 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ $-122,6$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-145,3$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-153,1$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 13$ Hz, 2F, IF_2), $-157,9$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, ≤ 10 mg $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ in 0,3 mL CH_3NO_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ $-122,0$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-143,8$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-156,7$ (m, 2F, *m*- C_6F_5), $-159,7$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 13$ Hz, 2F, IF_2)

*NMR-Daten von konzentrierten C₆F₅IF₂-Lösungen:*¹⁹F-NMR (282,40 MHz, 0,185 g C₆F₅IF₂ in 0,3 mL CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

C₆F₅IF₂ -122,7 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -144,2 (t, ³*J*(F⁴,F^{3,5}) = 19 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -157,5 (m, 2F, *m*-C₆F₅), -158,4 (s, Δ*v*_{1/2} = 19 Hz, 2F, IF₂)

¹³C-NMR (75,47 MHz, 0,185 g C₆F₅IF₂ in 0,3 mL CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

C₆F₅IF₂ 145,4 (dm, ¹*J*(C^{2,6},F^{2,6}) = 263 Hz, C^{2,6}), 144,5 (dm, ¹*J*(C⁴,F⁴) = 256 Hz, C⁴), 137,1 (dm, ¹*J*(C^{3,5},F^{3,5}) = 257 Hz, C^{3,5}), 103,0 (m, C¹)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, 0,185 g C₆F₅IF₂ in 0,3 mL CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

C₆F₅IF₂ -123,2 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -144,8 (tt, ³*J*(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴*J*(F⁴,F^{2,6}) = 5 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -157,4 (m, 2F, *m*-C₆F₅), -160,3 (s, Δ*v*_{1/2} = 14 Hz, 2F, IF₂)

¹³C-NMR (75,47 MHz, 0,185 g C₆F₅IF₂ in 0,3 mL CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

C₆F₅IF₂ 146,0 (dm, ¹*J*(C^{2,6},F^{2,6}) = 259 Hz, C^{2,6}), 145,2 (dm, ¹*J*(C⁴,F⁴) = 252 Hz, C⁴), 137,9 (dm, ¹*J*(C^{3,5},F^{3,5}) = 254 Hz, C^{3,5}), 103,4 (m, C¹)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, 0,161 g C₆F₅IF₂ in 0,3 mL CH₃NO₂, 24 °C) δ/ppm

C₆F₅IF₂ -122,3 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -144,2 (br, Δ*v*_{1/2} = 48 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -157,1 (m, 2F, *m*-C₆F₅), -159,4 (s, Δ*v*_{1/2} = 35 Hz, 2F, IF₂)

¹³C-NMR (75,47 MHz, CH₃NO₂, 24 °C) δ/ppm

C₆F₅IF₂ 146,5 (dm, ¹*J*(C^{2,6},F^{2,6}) = 261 Hz, C^{2,6}), 145,6 (dm, ¹*J*(C⁴,F⁴) = 253 Hz, C⁴), 138,2 (dm, ¹*J*(C^{3,5},F^{3,5}) = 256 Hz, C^{3,5}), 103,6 (m, C¹)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 96 [41], 130 [17], 150 [10], 173 [28], 240 [10], 281 [6], 354 [11], 386 [24], 441 [48], 478 [6], 496 [31], 533 [100], 587 [25], 625 [2], 773 [2], 812 [3], 1091 [2], 1151 [3], 1408 [3], 1512 [3], 1635 [8] cm⁻¹.

Darstellung von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ($x = 2, 3, 4$)^[34]

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23$ mm) bzw. in einem PP-Becher wurde x -Fluorphenylioddiacetat ($x = 2$: 1,6 g, 4,7 mmol; $x = 3$: 2,6 g, 7,6 mmol; $x = 4$: 2,5 g, 7,4 mmol) in CH_2Cl_2 ($x = 2$: 8 mL; $x = 3$: 12 mL; $x = 4$: 10 mL) suspendiert. Bei 20 °C wurde unter starkem Rühren HF_{aq} (48%, $x = 2$: 2 mL, 55,6 mmol; $x = 3$: 8 mL, 222,4 mmol; $x = 4$: 6 mL, 166,8 mmol) zugegeben und bis zum vollständigen Lösen des Feststoffs gerührt. Die wässrige (obere) Phase wurde separiert und nochmals mit CH_2Cl_2 ($x = 2$: 2 mL; $x = 3$: 6 mL; $x = 4$: 6 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden noch weitere siebenmal mit HF_{aq} (48%, 1,5 bis 2 mL) versetzt.* Im Vakuum wurde das Lösemittel entfernt und der erhaltene weiße Feststoff ebenfalls im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 4 h) getrocknet.

* Bei $x = 3$ u. 4 wurden die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen in eine FEP-Falle ($\varnothing_i = 23$ mm) überführt und mit n -Pentan (10 mL) versetzt und auf -78 °C gekühlt. Es resultierte eine Suspension. Der weiße Feststoff wurde mit n -Pentan (5 mL) gewaschen.

2-FC₆H₄IF₂:

Ausbeute: 67% (0,82 g, 3,15 mmol)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄IF₂ $-97,8$ (m, $^1J(\text{F}^2, ^{13}\text{C}^2) = 254$ Hz, 1F, 2-FC₆H₄), $-164,2$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 7$ Hz, 2F, IF₂)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄IF₂ 8,24 (m, 1H, H⁵), 7,68 (m, 1H, H⁶), 7,45 (m, 1H, H³), 7,35 (m, 1H, H⁴)

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄IF₂ 158,0 (d, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 254$ Hz, C²), 135,5 (d, $^3J(\text{C}^6, \text{F}^2) = 8$ Hz, C⁶), 135,3 (s, C⁵), 126,4 (d, $^3J(\text{C}^4, \text{F}^2) = 3$ Hz, C⁴), 116,4 (d, $^2J(\text{C}^3, \text{F}^2) = 22$ Hz, C³), 115,7 (dt, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^2) = 22$ Hz, $^2J(\text{C}^1, \text{IF}_2) = 14$ Hz, C¹)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄IF₂ -97,6 (m, $^1J(\text{F}^2, ^{13}\text{C}^2) = 252 \text{ Hz}$, 1F, 2-FC₆H₄), -163,8 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 13 \text{ Hz}$, 2F, IF₂)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄IF₂ 8,83 (m, 1H, H⁵), 7,71 (m, 1H, H⁶), 7,51 (m, 1H, H³), 7,38 (m, 1H, H⁴)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄IF₂ 158,6 (d, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 252 \text{ Hz}$, C²), 136,6 (d, $^3J(\text{C}^6, \text{F}^2) = 8 \text{ Hz}$, C⁶), 136,3 (s, C⁵), 127,4 (d, $^3J(\text{C}^4, \text{F}^2) = 3 \text{ Hz}$, C⁴), 117,0 (d, $^2J(\text{C}^3, \text{F}^2) = 22 \text{ Hz}$, C³), 116,2 (dt, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^2) = 22 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^1, \text{IF}_2) = 14 \text{ Hz}$, C¹)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 70 [28], 83 [21], 117 [22], 162 [36], 194 [5], 217 [8], 236 [20], 294 [1], 479 [100], 537 [22], 645 [21], 813 [4], 824 [6], 1022 [25], 1039 [6], 1050 [3], 1164 [4], 1230 [7], 1266 [4], 1296 [3], 1388 [1], 1474 [2], 1582 [7], 1591 [6], 3010 [3], 3062 [28], 3081 [17], 3092 [17], 3159 [3] cm^{-1} .

3-FC₆H₄IF₂:

Ausbeute: 61% (1,203 g, 4,627 mmol)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄IF₂ -108,4 (m, $^1J(\text{F}^3, ^{13}\text{C}^3) = 252 \text{ Hz}$, 1F, 3-FC₆H₄), -175,0 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 9 \text{ Hz}$, 2F, IF₂)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄IF₂ 7,71 (m, 2H, H^{2,6}), 7,56 (m, 1H, H⁵), 7,24 (m, 1H, H⁴)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄IF₂ 163,4 (d, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 253 \text{ Hz}$, C³), 132,0 (d, $^3J(\text{C}^5, \text{F}^3) = 8 \text{ Hz}$, C⁵), 125,2 (m, C⁶), 122,7 (m, C¹), 118,2 (d, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 21 \text{ Hz}$, C⁴), 117,0 (dt, $^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 27 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^2, \text{IF}_2) = 5 \text{ Hz}$, C²)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄IF₂ -108,1 (m, $^1J(\text{F}^3, ^{13}\text{C}^3) = 252 \text{ Hz}$, 1F, 3-FC₆H₄), -173,0 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 10 \text{ Hz}$, 2F, IF₂)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄IF₂ 7,73 (m, 2H, H^{2,6}), 7,59 (m, 1H, H⁵), 7,28 (m, 1H, H⁴)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄IF₂ 164,0 (d, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 253 \text{ Hz}$, C³), 133,3 (d, $^3J(\text{C}^5, \text{F}^3) = 8 \text{ Hz}$, C⁵), 127,0 (m, C⁶), 124,3 (td, $^2J(\text{C}^1, \text{IF}_2) = 11 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^1, \text{F}^3) = 9 \text{ Hz}$, C¹), 119,3 (d, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 21 \text{ Hz}$, C⁴), 118,4 (dt, $^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 27 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^2, \text{IF}_2) = 4 \text{ Hz}$, C²)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 84 [37], 144 [26], 176 [7], 192 [4], 236 [22], 248 [21], 279 [22], 480 [100], 520 [9], 658 [21], 851 [3], 997 [64], 1056 [6], 1088 [2], 1159 [4], 1212 [4], 1472 [2], 1590 [15], 3062 [15], 3078 [22] cm^{-1} .

4-FC₆H₄IF₂:

Ausbeute: 77% (1,472 g, 5,660 mmol)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄IF₂ -109,1 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 5 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F}^4, ^{13}\text{C}^4) = 253 \text{ Hz}$, 1F, 4-FC₆H₄), -174,6 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 7 \text{ Hz}$, 2F, IF₂)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄IF₂ 7,95 (m, 2H, H^{2,6}), 7,31 (m, 2H, H^{3,5})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄IF₂ 164,1 (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 253 \text{ Hz}$, C⁴), 132,3 (m, C^{2,6}), 118,3 (d, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 23 \text{ Hz}$, C^{3,5}), 117,6 (td, $^2J(\text{C}^1, \text{IF}_2) = 11 \text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3 \text{ Hz}$, C¹)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄IF₂ -107,8 (m, 1F, 4-FC₆H₄), -171,1 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 9 \text{ Hz}$, 2F, IF₂)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄IF₂ 8,04 (m, 2H, H^{2,6}), 7,35 (m, 2H, H^{3,5})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄IF₂ 165,0 (dt, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 251 \text{ Hz}$, $^5J(\text{C}^4, \text{IF}_2) = 1 \text{ Hz}$, C^4), 134,4 (dt, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{IF}_2) = 3 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$), 119,6 (td, $^2J(\text{C}^1, \text{IF}_2) = 12 \text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3 \text{ Hz}$, C^1), 119,2 (d, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 23 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 74 [17], 94 [27], 120 [29], 182 [6], 215 [13], 230 [24], 273 [8], 344 [2], 415 [2], 475 [100], 513 [1], 584 [3], 623 [8], 697 [1], 807 [33], 828 [3], 1012 [3], 1059 [8], 1090 [1], 1160 [15], 1234 [2], 1300 [2], 1493 [4], 1585 [7], 1592 [4], 2562 [1], 2966 [1], 3074 [35], 3092 [4], 3156 [2] cm^{-1} .

Darstellung von (C₆F₅)₂IF^[34]

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 23 \text{ mm}$) wurde zu einer $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0,927 g, 1,307 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (20 mL) unter starkem Rühren eine $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (1,294 g, 3,898 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (3 mL) bei 20 °C gegeben. Nach 1 h wurde eine NaF-Lösung (0,42 g, 10,0 mmol in 10 mL H_2O) zu der farblosen Lösung gegeben und die Falle intensiv geschüttelt. Es bildeten sich zwei Phasen aus, eine trübe, farblose (obere) und eine klare, neongrüne Phase mit weißem Feststoff (untere). Nach weiterem Schütteln resultierten drei Phasen, eine klare, wässrige (obere), eine gallertartige (mittlere) und eine farblose, organische (untere). Durch 'Überdrucktechnik' wurde die untere Phase separiert. Der Transferschlauch wurde dazu bis auf den Boden der Reaktionsfalle eingetaucht und durch sehr langsames Rühren mit dem Magnetrührer eventuell anhaftende Reste der oberen Phasen vom Schlauch entfernt. Es wurden *ca.* 9/10 der CH_2Cl_2 -Phase überführt, bevor die beiden oberen Phasen nochmals mit CH_2Cl_2 (10 mL) extrahiert wurden. Der Extraktionsvorgang wurde noch zwei weitere Male (mit je 10 mL CH_2Cl_2) wiederholt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O (8 mL) gewaschen und auf -78 °C abgekühlt. Es resultierte eine Suspension. Der weiße Feststoff wurde isoliert und mit CH_2Cl_2 und *n*-Pentan (jeweils 10 mL) bei -60 °C gewaschen, zweimal aus CH_2Cl_2 (jeweils 3 mL) umkristallisiert (von 20 °C auf -80 °C) und schließlich

mit *n*-Pentan gewaschen (2 mL) und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 3 h; 100 °C, 1 h; 100 bis 135 °C, 30 min; 135 °C, 10 min) getrocknet.

Ausbeute: 91% (1,703 g, 3,458 mmol)

Smp. vor Umkristallisation: 202 °C

nach Umkristallisation: 203 °C (Lit. 201 °C)^[34]

Zers.: 212 °C (exotherm, DSC, T_{Onset})

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, obere wässrige Phase, 24 °C) δ/ppm

NaF -127,4 (s, Δv_{1/2} = 151 Hz)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, mittlere wässrige Phase, im Vakuum 2 h getrocknet und in H₂O suspendiert, 24 °C) δ/ppm

NaF -123,4 (s, Δv_{1/2} = 227 Hz)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm^[34]

(C₆F₅)₂IF -12,5 (s, Δv_{1/2} = 11 Hz, 1F, IF), -124,4 (m, 4F, *o*-C₆F₅), -147,8 (t, ³J(F⁴, F^{3,5}) = 20 Hz, 2F, *p*-C₆F₅), -158,3 (m, 4F, *m*-C₆F₅)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm^[34]

(C₆F₅)₂IF -10,3 (s, Δv_{1/2} = 24 Hz, 1F, IF), -124,4 (m, 4F, *o*-C₆F₅), -148,3 (t, ³J(F⁴, F^{3,5}) = 21 Hz, 2F, *p*-C₆F₅), -158,1 (m, 4F, *m*-C₆F₅)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 72 [13], 84 [14], 114 [7], 125 [14], 159 [5], 176 [7], 196 [34], 230 [4], 255 [5], 280 [12], 352 [23], 386 [40], 441 [32], 492 [100], 586 [39], 615 [4], 720 [2], 772 [2], 797 [9], 803 [11], 1089 [8], 1144 [4], 1516 [3], 1635 [9] cm⁻¹.

Eine kleine Menge von (C₆F₅)₂IF wurde 10 Minuten lang in einer unter Ar abgeschmolzenen Glaskapillare auf 220 °C erhitzt und nach Abkühlen in CH₂Cl₂ gelöst:

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

C₆F₅I -120,0 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -153,0 (tt, ³J(F⁴, F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴, F^{2,6}) = 2 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -160,3 (m, 2F, *m*-C₆F₅)

C₆F₆ -162,9 (m, 6F)

rel. Molprozent: C₆F₅I 50%, C₆F₆ 50%

Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICl}$ ^[34]

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8 \text{ mm}$) wurde zu einer $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ (0,130 g, 0,271 mmol)/ CH_2Cl_2 -Suspension (4 mL) unter starkem Rühren eine $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (50 μL , 0,39 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (2 mL) bei 20 °C gegeben. Es bildete sich sofort nach Zugabe eine farblose Lösung und nach 10 Minuten eine Suspension. Die Mutterlauge wurde separiert und mit *n*-Pentan (4 mL) versetzt und ergab eine Suspension. Der Feststoff wurde isoliert und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) getrocknet. Der Niederschlag aus der Reaktionslösung wurde mit *n*-Pentan (4 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) getrocknet. Die beiden Fraktionen wurden nach NMR-spektroskopischer Analyse vereinigt.

Ausbeute: 91% (0,122 g, 0,246 mmol)

Smp.: 231 °C (Lit. 208 °C)^[34]

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICl}$ $-122,9$ (m, 4F, *o*- C_6F_5), $-144,6$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, 2F, *p*- C_6F_5), $-156,3$ (m, 4F, *m*- C_6F_5)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICl}$ $-124,0$ (m, 4F, *o*- C_6F_5), $-146,2$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 3 \text{ Hz}$, 2F, *p*- C_6F_5), $-156,9$ (m, 4F, *m*- C_6F_5)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 73 [35], 83 [38], 101 [49], 118 [24], 176 [33], 194 [96], 234 [8], 280 [17], 351 [49], 385 [39], 440 [15], 491 [100], 584 [21], 618 [8], 715 [3], 790 [33], 1086 [20], 1286 [7], 1394 [7], 1634 [5] cm^{-1} .

Eine geringe Menge $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICl}$ wurde zehn Minuten lang in einer unter Ar abgeschmolzenen Glaskapillare auf 235 °C erhitzt und nach Abkühlen in CH_2Cl_2 gelöst:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ $-120,0$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-153,4$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), $-160,3$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

$\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ $-141,2$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-156,4$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), $-161,7$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

rel. Molprozent: $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ 52%, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ 48%

Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ^[129]

In einem 250 mL Einhalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Ar-Atmosphäre Mg (1,325 g, 0,055 mol), $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (12,35 g, 0,050 mol) und $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ (41,6 g, 0,20 mol) in dieser Reihenfolge vorgelegt, bevor Diethylether (30 mL) zugegeben wurde und dann auf 50 °C erwärmt. Nach 30 Minuten setzte eine leicht exotherme Reaktion (Graufärbung der Lösung) ein. Der Ansatz wurde 20 h lang bei 54 °C unter leichtem Rückfluss erwärmt. Durch Zugabe von *n*-Hexan (70 mL) wurden entstandene Magnesiumsalze gefällt und nachfolgend die orangefarbene Lösung separiert. Unter Vakuum wurde mit einer Vigreuxkolonne (20 cm) fraktioniert destilliert. Zunächst wurde Diethylether (Sdp. 34,6 °C), dann *n*-Hexan (Sdp. 68 bis 69 °C), Tetraethoxysilan (Sdp. 170 °C) und zuletzt das Zielprodukt, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, als farblose Flüssigkeit (bei 43 hPa, 138 °C) abdestilliert. Zurück blieb ein Öl, welches nicht weiter untersucht wurde.

Ausbeute: 45% (7,372 g, 0,022 mol).

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ -127,6 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -151,4 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 4$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), -162,4 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 3,91 (q, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1,23 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$)

Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiCl}_3$ ^[130]

In einem 100 mL Einhalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Ar-Atmosphäre $\text{Py} \cdot \text{HCl}$ (0,72 g, 6,23 mmol) und SOCl_2 (22,0 mL, 303,3 mmol) vorgelegt und in einer Portion $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (16,07 g, 48,64 mmol) zugegeben. Nach zehn Minuten setzte eine exotherme Reaktion ein. Der Ansatz wurde 21 h lang bei 100 °C gerührt. Das Zielprodukt, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiCl}_3$, wurde als hellgelbe Flüssigkeit im Vakuum (32 hPa, 92 °C) abdestilliert.

Ausbeute: 55% (8,03 g, 26,6 mmol).

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{SiCl}_3$ $-125,9$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-145,0$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 7$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-159,9$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ ^[130]

In einem 25 mL Einhalskolben, der mit einer Destillationsbrücke versehen war, wurde unter Ar-Atmosphäre $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiCl}_3$ (8,10 g, 26,9 mmol) vorgelegt und in einer Portion frisch sublimiertes SbF_3 (7,80 g, 43,6 mmol) zugegeben. Nach vollständiger Zugabe setzte eine schwach exotherme Reaktion ein. Der Ansatz wurde unter Ar-Atmosphäre 3 h lang gerührt und das Zielprodukt, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$, als farblose Flüssigkeit unter Ar-Atmosphäre (108 bis 109 °C) abdestilliert.

Ausbeute: 83% (5,607 g, 22,238 mmol).

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ $-125,6$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-134,3$ (t, $^3J(\text{SiF}, \text{F}^{2,6}) = 9$ Hz, 3F, SiF_3), $-143,0$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-159,2$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ ^[129]

In einem 50 mL Zweihalskolben, der mit einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler versehen war, wurde unter Ar-Atmosphäre frisch sublimierten SbF_3 (10,00 g, 55,94 mmol) zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ (7,647 g, 36,15 mmol) gegeben. Spontan setzte eine exotherme Reaktion ein. Der Ansatz wurde unter Ar-Atmosphäre 150 min lang bei 96 °C erhitzt und anschließend das Zielprodukt $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ als farblose Flüssigkeit unter Ar-Atmosphäre (110 °C) abdestilliert.

Ausbeute: 80% (4,690 g, 28,92 mmol).

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ $-141,7$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz, $^1J(\text{F}, ^{29}\text{Si}) = 267$ Hz, 3F, SiF_3)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ /ppm

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ 7,75 (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), 7,66 (tt, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^{3,5}) = 8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^4, \text{H}^{2,6}) = 1 \text{ Hz}$, 1H, H^4), 7,52 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}^{[131]}$

Zu einer Suspension von KCN (1,550 g, 23,80 mmol), KI (0,162 g, 0,976 mmol) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (1,30 mL, 10,24 mmol) wurde unter Ar-Atmosphäre in einem 25 mL Einhalskolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, *N*-Methylpyrrolidon unter starkem Rühren gegeben. Die Suspension wurde 15 h lang unter Rückfluss bei 80 bis 100 °C gerührt. Nach 15 h wurde die Mutterlauge orangefarben. Die Reaktion wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 6 h war die Hälfte an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ umgesetzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden über eine verspiegelte Vigreux-Kolonne fraktioniert abdestilliert. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ wurde als farblose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 67% (0,679 g, 6,844 mmol)

Sdp.: 117 °C (Lit. 112 bis 117 °C)^[131]

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ /ppm

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ 0,28 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1 \text{ Hz}$, $^1J(\text{H}, ^{13}\text{C}) = 122 \text{ Hz}$, CH_3)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ /ppm

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ 126,9 (m, CN), -1,6 (q, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 122 \text{ Hz}$, CH_3)

^{29}Si -NMR (59,63 MHz, pur vermessen, 24 °C) δ /ppm

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ -12,1 (dez, $^2J(\text{Si}, \text{H}) = 7 \text{ Hz}$)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 84 [8], 136 [63], 219 [35], 379 [3], 493 [8], 535 [19], 639 [89], 711 [8], 768 [7], 851 [3], 1262 [5], 1419 [8], 2189 [51], 2906 [100], 2972 [40] cm^{-1} .

4.1.2 Spektroskopische und physikalische Mess- und Analysemethoden

4.1.2.1 Multikern-magnetische Resonanzspektroskopie

¹⁹F-NMR-Spektroskopie:

Messfrequenz (BRUKER AVANCE 300): BF1 = 282,40 MHz

Als Sekundärstandard wurde C₆H₅CF₃ ($\delta = -63,9 \text{ ppm}^{[117]}$) bzw. C₆F₆ ($\delta = -162,9 \text{ ppm}^{[117]}$) intern verwendet oder es wurde mittels SR-Wert auf eine Referenzprobe (5 μl C₆F₆ in 500 μl des gleichen Lösemittels bei der jeweiligen Temperatur) bezogen. Die ¹⁹F-NMR-Verschiebungswerte werden relativ zu CCl₃F ($\delta = 0 \text{ ppm}^{[117]}$) angegeben.

¹H-NMR-Spektroskopie:

Messfrequenz (BRUKER AVANCE 300): BF1 = 300,13 MHz

Die Resonanzen wurden auf TMS bezogen ($\delta = 0 \text{ ppm}^{[132]}$). Dazu wurde das ¹H-Signal des verwendeten Lösemittels als Sekundärstandard verwendet: CH₂Cl₂ ($\delta = 5,32 \text{ ppm}$), CH₃CN ($\delta = 1,93 \text{ ppm}$) und CHCl₃ ($\delta = 7,24 \text{ ppm}$).

¹³C-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz (BRUKER AVANCE 300): BF1 = 75,47 MHz

Die Resonanzen wurden auf das ¹³C-Signal des verwendeten Lösemittels bezogen und relativ zu Tetramethylsilan als Sekundärstandard angegeben.^[132]

CD₃CN: 118,1 ppm; CD₂Cl₂: 53,5 ppm.

¹¹B-NMR-Spektroskopie:

Messfrequenz (BRUKER AVANCE 300): BF1 = 96,29 MHz

Die Verschiebungen wurden auf den SR-Wert einer BF₃·O(CH₂CH₃)₂/CDCl₃-Lösung (15% v/v) bei 24 °C ($\delta = 0 \text{ ppm}$) bezogen.^[133]

²⁹Si-NMR-Spektroskopie:

Messfrequenz (BRUKER AVANCE 300): BF1 = 59,63 MHz

Die Verschiebungen wurden auf den SR-Wert einer Lösung von Si(CH₃)₄ in CH₂Cl₂ ($\phi = 1\%$) bei 24 °C ($\delta = 0 \text{ ppm}$) bezogen.^[134]

Die NMR-Datensätze wurden in der Reihenfolge ^{19}F , ^1H , ^{13}C , ^{11}B und ^{29}Si mit dem jeweiligen Lösemittel und der entsprechenden Messtemperatur aufgelistet. NMR-aktive Kerne, die mit dem beobachteten Kern Satellitensignale ergaben, wurden im Fall weiterer Kopplungen diesen angefügt. NMR-Verschiebungswerte tieffrequent zum Standard sind mit einem negativen Vorzeichen versehen. Die Multiplizität der NMR-Signale wird wie folgt charakterisiert: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sep = Septett, dez = Dezett, m = Multipllett; br = breites, nicht aufgespaltenes Signal, ü = überlagerte Signale, $\Delta\nu_{1/2}$ = Halbwertsbreite in Hz; J = Betrag der Kopplungskonstante, angegeben in Hz. Die Kopplungskonstanten wurden bei Spektren erster oder annähernd erster Ordnung direkt aus den Peakmaxima bestimmt. Bei komplexen, symmetrischen Signalen wurde der Verschiebungswert des Signalzentrums angegeben.

Die molaren Mengenverhältnisse in Produktgemischen wurden NMR-spektroskopisch bestimmt. Dazu wurden alle Signalintegrale einer Komponente addiert und durch die Anzahl der NMR-aktiven Kerne dividiert. Die Mengenangaben erfolgen entweder in rel. Molprozent (Bestimmung des prozentualen molaren Anteils jeder Komponente bezogen auf die Summe aller Komponenten) oder in Stoffmengen (bei Verwendung definierter Mengen eines Integrationsstandards, z.B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$).

Unbekannte Reaktionsnebenprodukte, die singulär in Experimenten auftraten und anhand ihrer Verschiebungswerte und Kopplungskonstanten nicht zugeordnet werden konnten, wurden mit A, B und C bezeichnet.

Die Nomenklatur der polyvalenten Iodverbindungen entspricht aus Gründen der Vereinfachung nicht in allen Fällen den IUPAC-Empfehlungen. Bei allen Aryliodverbindungen wurde Iod einheitlich an C-1 gebunden definiert. Weitere Substituenten wurden gemäß den Prioritätsregeln angeordnet.^[135, 136]

4.1.2.2 Raman-Spektroskopie

Raman-Messungen wurden mit dem FT-Spektrometer Bruker RFS 100/S mit einer Auflösung von 1 bis 4 cm^{-1} und einer Scanzahl von 128 bis 512 durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit einem Nd-YAG Laser, 1064 nm Linie, optische Ausgangsleistung $\leq 350\text{ mW}$. Die Messdatenverarbeitung wurde mit der Software Opus 4.0 durchgeführt. Feste Proben wurden in der Glovebox in Glaskapillaren überführt und diese mit Parafilm verschlossen, außerhalb sofort abgeschmolzen und bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ in der 180° -Rückstreugeometrie vermessen. Der

ausgewertete Stokes-Bereich erstreckte sich von 50 bis 4000 cm^{-1} . Zur Durchführung der Fouriertransformation wurden der Blackman Harris-4-term und ein *zero-filling-factor* von 2 verwendet. Die Angabe der Peakmaxima erfolgt in Wellenzahlen $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) mit der Bandenintensität relativ zur intensivsten Bande.

Im Fall von Tieftemperaturmessungen wurden feste oder flüssige Proben in FEP-Inlinern oder Glas-NMR-Röhrchen in einem Glasdewar in den Strahlengang eingebracht und durch kaltes Stickstoffgas gekühlt. Die Messtemperatur wurde nach Erreichen eines konstanten Wertes durch einen Temperaturfühler vor und nach der Messung am Probenort bestimmt.

4.1.2.3 Thermoanalytische Messmethoden

Zur Schmelzpunktbestimmung von hydrolyse-unempfindlichen Substanzen wurde bis 200 °C das Schmelzpunktbestimmungsgerät Typ B 510 K der Fa. Büchi Laboratoriums-Technik AG eingesetzt. Die festen Proben wurden in Glaskapillaren im Silikonbad mit einer Aufheizrate von *ca.* 1 °C pro Minute erhitzt. Das Thermometer war mit Benzoesäure (Smp. = 121 °C) kalibriert worden. Zur Bestimmung von Schmelz- und Zersetzungspunkten hydrolyse-empfindlicher Substanzen bis 500 °C wurde das DSC-Gerät NETZSCH 204 „Phoenix[®]“ der Fa. Netzsch Gerätebau GmbH verwendet, ausgestattet mit einem CC220 Controller und einem Microprozessorsystem TASC 414/3A. Die Feststoffe (2 bis 7 mg) wurden in der Glovebox in ein Aluminiumpfännchen eingewogen, das mit einem durchbohrten Aluminiumdeckelchen verschlossen wurde. Als Referenzprobe wurde ein baugleiches leeres Aluminiumgefäß verwendet.

Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzprobe wurde mit gekoppelten Wärmekapazitätssensoren gemessen. Die Heizrate betrug 10 °C/min. Als Schutz- und Spülgas wurde trockenes Stickstoffgas verwendet. Die Auswertung der Rohdaten erfolgte mit der Software NETZSCH Proteus[®], Version 4.2.^[137]

4.1.2.4 Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse

Einkristalle, die für die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse geeignet waren, wurden mit den Flächenzähler-Einkristall-Diffraktometern Bruker SMART Apex CCD und Siemens (3-Achsen Goniometer) SMART APEX II CCD bei 120(2) K bzw. bei 193(2) K gemessen.

Die Datenverfeinerung und Strukturlösung erfolgte mit den Programmen SMART, SAINT, SADABS und SHELXTL.^[138, 139]

4.2 Darstellung und Reaktionen von Fluorarylod(III)cyaniden

4.2.1 Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,131 g, 0,395 mmol)/ CCl_3F -Lösung (0,5 mL) wurde $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (126 μL , 0,945 mmol) bei 0 °C gegeben. Spontan fiel ein weißer Feststoff aus. Die Mutterlauge wurde nach 1 h abgetrennt und der Feststoff mit CCl_3F (0,5 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, -40 °C, 1 h) getrocknet. Einkristalle von Pentafluorphenylioddicyanid wurden aus einem $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch (1:10) bei -30 °C gezüchtet.

Ausbeute: 95% (0,130 g, 0,376 mmol)

Zers.: 78,9 °C (DSC: T_{Onset} , exotherm)

Bei Kontakt mit Luft oder Spuren von Wasser erfolgt sofort eine explosionsartige Zersetzung. Die Löslichkeit von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ in CH_3NO_2 wurde bei -20 °C mit Benzotrifluorid als Integrationsstandard ^{19}F -NMR-spektroskopisch zu 29,9 g/L bestimmt.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , -10 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ -122,9 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -141,6 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), -154,5 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 0 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ -123,1 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -142,9 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), -155,1 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3NO_2 , -20 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ -121,1 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -141,7 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), -153,9 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, CH_3NO_2 , -20 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$ 146,9 (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 260$ Hz, C^4 , C_6F_5), 146,5 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^{2,6}) = 254$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, C_6F_5), 139,2 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5}) = 256$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, C_6F_5), 107,7 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz, CN), 97,4 (td, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 25$ Hz, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 5$ Hz, C^1 , C_6F_5)

Ra (−60 °C): $\bar{\nu}$ 70 [5], 94 [99], 132 [67], 180 [4], 200 [100], 224 [2], 237 [41], 283 [24], 329 [50], 359 [95], 382 [29], 395 [19], 443 [22], 494 [60], 587 [23], 619 [3], 704 [3], 811 [5], 1088 [4], 1151 [3], 1298 [3], 1412 [3], 1516 [3], 1638 [7], 2141 [62], 2151 [76] cm^{−1}.

Zersetzung von C₆F₅I(CN)₂ in CH₃CN:

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C, nach 40 Minuten) δ/ppm

C₆F₅I(CN)₂	−123,0 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅), −142,9 (tt, ³ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{3,5}) = 20 Hz, ⁴ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{2,6}) = 5 Hz, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅), −155,2 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅)
C₆F₅I	−120,1 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅), −153,4 (t, ³ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{3,5}) = 20 Hz, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅), −160,2 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅)

rel. Molprozent: C₆F₅I(CN)₂ 43%, C₆F₅I 57%

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C, nach 12 h: vollständige Zersetzung) δ/ppm

C₆F₅H	−139,1 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅), −156,2 (m, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅), −162,7 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅)
C₆F₅CN	−132,6 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅), −143,3 (tt, ³ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{3,5}) = 20 Hz, ⁴ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{2,6}) = 6 Hz, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅), −159,2 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅) ^[95]
C₆F₅I	−120,1 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅), −153,4 (tt, ³ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{3,5}) = 20 Hz, ⁴ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{2,6}) = 2 Hz, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅), −160,2 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅)

rel. Molprozent: C₆F₅H <1%, C₆F₅CN <1%, C₆F₅I 99%

¹³C-NMR (75,47 MHz, CH₃CN, 24 °C, nach 12 h: vollständige Zersetzung) δ/ppm

C₆F₅I	146,5 (dm, ¹ <i>J</i> (C ^{2,6} ,F ^{2,6}) = 242 Hz, C ^{2,6} , C ₆ F ₅), 142,0 (dm, ¹ <i>J</i> (C ⁴ ,F ⁴) = 252 Hz, C ⁴ , C ₆ F ₅), 137,7 (dm, ¹ <i>J</i> (C ^{3,5} ,F ^{3,5}) = 254 Hz, C ^{3,5} , C ₆ F ₅), 67,3 (m, C ¹ , C ₆ F ₅)
(CN)₂	97,0 (s, Δ <i>v</i> _{1/2} = 4 Hz, CN) (Lit. 96,3 ppm) ^[80]

4.2.2 Darstellung von Monofluorphenyliod(III)dicyaniden und Reaktivitäten von 4-FC₆H₄I(CN)₂

4.2.2.1 Darstellung von x-FC₆H₄I(CN)₂ aus x-FC₆H₄IF₂ (x = 2, 3, 4) und (CH₃)₃SiCN

Zu einer x-FC₆H₄IF₂ (x = 2: 0,098 g, 0,377 mmol; x = 3: 0,089 g, 0,342 mmol; x = 4: 0,110 g, 0,421 mmol)/CH₂Cl₂ (0,5 mL)-Lösung wurde bei 24 °C (CH₃)₃SiCN (x = 2: 119 µL, 0,892 mmol; x = 3: 114 µL, 0,855 mmol; x = 4: 140 µL, 1,050 mmol) gegeben.

x = 2 und 3:

Nach 1 h wurden das Lösemittel und alle flüchtigen Komponenten der Reaktionslösungen im Vakuum entfernt (0,05 hPa, -40 °C, 2 h). Der weiße Feststoff wurde mit *n*-Hexan (0,3 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 10 min) getrocknet.

2-FC₆H₄I(CN)₂:

Ausbeute: 87% (0,085 g, 0,311 mmol)

Zers.: 67 °C (DSC: T_{Onset}, exotherm)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, -10 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄I(CN)₂ -98,0 (m, 1F, 2-FC₆H₄)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, -10 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄I(CN)₂ 8,25 (m, 1H, H⁵), 7,78 (m, 1H, H⁶), 7,54 (m, 1H, H³), 7,40 (m, 1H, H⁴)

Ra (-60 °C): $\bar{\nu}$ 99 [59], 115 [52], 151 [25], 166 [11], 174 [16], 252 [43], 286 [7], 312 [48], 373 [47], 445 [2], 463 [9], 534 [16], 641 [20], 696 [15], 721 [5], 819 [11], 1016 [14], 1033 [15], 1159 [5], 1235 [7], 1268 [5], 1410 [5], 1581 [7], 1591 [5], 2135 [8], 2143 [100], 2985 [24], 3057 [10], 3065 [29], 3079 [25], 3093 [22] cm⁻¹.

3-FC₆H₄I(CN)₂:

Ausbeute: 93% (0,087 g, 0,317 mmol)

Zers.: 72 °C (DSC: T_{Onset}, exotherm)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄I(CN)₂ -104,5 (m, 1F, 3-FC₆H₄)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , -10 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄I(CN)₂ -105,6 (m, 1F, 3-FC₆H₄)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , -10 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄I(CN)₂ 8,04 bis 8,05 (m, 2H, H^{2,6}), 7,64 (m, 1H, H⁵), 7,47 (m, 1H, H⁴)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_3NO_2 , -20 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄I(CN)₂ 163,9 (d, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 254 \text{ Hz}$, C³), 135,2 (d, $^3J(\text{C}^5, \text{F}^3) = 8 \text{ Hz}$, C⁵), 131,8 (d, $^4J(\text{C}^6, \text{F}^3) = 3 \text{ Hz}$, C⁶), 123,1 (d, $^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 26 \text{ Hz}$, C²), 122,9 (d, $^3J(\text{C}^1, \text{F}^3) = 9 \text{ Hz}$, C¹), 121,1 (d, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 20 \text{ Hz}$, C⁴), 108,2 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2 \text{ Hz}$, CN)

Ra (-25 °C): $\bar{\nu}$ 105 [100], 186 [9], 246 [32], 258 [35], 309 [30], 369 [38], 442 [6], 519 [6], 652 [21], 841 [5], 996 [56], 1050 [6], 1080 [4], 1161 [5], 1579 [5], 1595 [5], 2130 [31], 2149 [62], 3067 [37], 3082 [28] cm^{-1} .

^{19}F -NMR-spektroskopisch zeigten x-FC₆H₄I(CN)₂ (x = 2, 3)/CH₂Cl₂-Lösungen bei 20 °C innerhalb von 33,5 h den vollständigen Zerfall in die entsprechenden Monofluoriodbenzene.

4-FC₆H₄I(CN)₂:

Bei der Umsetzung resultierte eine Suspension. Die Mutterlauge wurde nach 1 h separiert und der weiße Feststoff im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 30 min) getrocknet.

Ausbeute: 91% (0,106 g, 0,385 mmol)

Zers.: 100 °C (DSC: T_{Onset}, exotherm)

Die Löslichkeit wurde in CH₂Cl₂ bei 24 °C mit Benzotrifluorid als Integrationsstandard ^{19}F -NMR-spektroskopisch zu 17,6 g/L bestimmt, in CH₃NO₂ bei 0 °C entsprechend zu 183 g/L.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I(CN)₂ -104,8 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 4 \text{ Hz}$, 1F, 4-FC₆H₄)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , $-10\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

4-FC₆H₄I(CN)₂ $-105,9$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 8\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 4\text{ Hz}$, 1F, 4-FC₆H₄)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3NO_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

4-FC₆H₄I(CN)₂ $-106,0$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 9\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 5\text{ Hz}$, 1F, 4-FC₆H₄)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , $-10\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

4-FC₆H₄I(CN)₂ $8,21$ (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), $7,31$ (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3NO_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

4-FC₆H₄I(CN)₂ $8,36$ (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), $7,40$ (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_3NO_2 , $-10\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

4-FC₆H₄I(CN)₂ $165,8$ (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 253\text{ Hz}$, C^4), $138,5$ (d, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 10\text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$), $121,2$ (d, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 24\text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$), $118,4$ (d, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3\text{ Hz}$, C^1), $108,2$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1\text{ Hz}$, CN)

Ra ($-20\text{ }^\circ\text{C}$): $\bar{\nu}$ 92 [100], 122 [69], 135 [42], 156 [30], 206 [7], 236 [65], 267 [5], 322 [49], 347 [20], 368 [90], 450 [5], 577 [16], 621 [15], 806 [52], 823 [6], 1001 [9], 1047 [6], 1161 [20], 1236 [7], 1293 [5], 1481 [3], 1578 [7], 1595 [8], 2134 [75], 2153 [98], 3067 [42], 3077 [60], 3152 [5] cm^{-1} .

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität in Lösung wurde eine 4-FC₆H₄I(CN)₂/CH₃CN-Lösung 19 h lang unter Schutzgas bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und danach NMR-spektroskopisch untersucht:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , $24\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

4-FC₆H₄I $-114,4$ (m, 1F, 4-FC₆H₄)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , $24\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

4-FC₆H₄I $7,70$ (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), $6,93$ (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄I	163,5 (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 245$ Hz, C^4), 140,0 (d, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 8$ Hz, $\text{C}^{2,6}$), 118,6 (d, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 22$ Hz, $\text{C}^{3,5}$), 87,6 (d, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3$ Hz, C^1)
(CN)₂	97,4 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 7$ Hz, CN) (Lit. 96,3 ppm) ^[80]

4.2.2.2 Darstellung von **x-FC₆H₄I(CN)₂** aus **x-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂** (**x = 3, 4**) und **(CH₃)₃SiCN**

Zu einer **x-FC₆H₄I(O₂CCH₃)₂** (**x = 3**: 0,074 g, 0,218 mmol; **x = 4**: 0,071 g, 0,209 mmol)/ CH_2Cl_2 (0,6 mL)-Lösung wurde in einer FEP-Falle ($\varnothing_1 = 8$ mm) bei 24 °C **(CH₃)₃SiCN** (**x = 3**: 74 μL , 0,555 mmol; **x = 4**: 70 μL , 0,525 mmol) gegeben.

x = 3:

Nach 1 h wurde zur Reaktionslösung *n*-Hexan (2 mL) gegeben. Es resultierte eine Suspension und die Mutterlauge wurde separiert. Der weiße Feststoff wurde mit *n*-Hexan (2 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 0 °C, 30 min; 20 °C, 30 min) getrocknet.

Ausbeute: 94% (0,053 g, 0,204 mmol)

x = 4:

Bei der Reaktion resultierte eine Suspension. Nach 1 h wurde die Mutterlauge separiert. Der weiße Feststoff wurde mit *n*-Pentan (0,7 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 60 min) getrocknet.

Ausbeute: 91% (0,052 g, 0,190 mmol)

4.2.2.3 Darstellung von **4-FC₆H₄I(CN)₂** aus **4-FC₆H₄I(O₂CCF₃)₂** und **(CH₃)₃SiCN**

Zu einer **4-FC₆H₄I(O₂CCF₃)₂** (0,040 g, 0,089 mmol)/ CH_2Cl_2 (0,3 mL)-Lösung wurde bei 20 °C **(CH₃)₃SiCN** (30 μL , 0,225 mmol) gegeben. Es resultierte eine Suspension. Nach 2,5 h wurde die Mutterlauge separiert. Der weiße Feststoff wurde mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 60 min) getrocknet.

Ausbeute: 78% (0,052 g, 0,190 mmol)

4.2.2.4 Darstellung von 4-FC₆H₄I(CN)₂ aus 4-FC₆H₄IO und (CH₃)₃SiCN

Zu einer 4-FC₆H₄IO (0,049 g, 0,206 mmol)/CH₂Cl₂ (0,3 mL)-Suspension wurde bei 20 °C (CH₃)₃SiCN (70 µL, 0,525 mmol) gegeben. Die Mutterlauge wurde nach 150 Minuten dekantiert, der weiße Feststoff mit *n*-Pentan (0,5 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 15 min) getrocknet.

Ausbeute: 46% (0,026 g, 0,095 mmol)

4.2.2.5 Umsetzung von 4-FC₆H₄I(CN)₂ mit BF₃ zu [4-FC₆H₄(CN)I][BF₃CN·BF₃]

In einer FEP-Falle (Ø_i = 8 mm) wurde 4-FC₆H₄I(CN)₂ (0,128 g, 0,467 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) bei –30 °C suspendiert und BF₃ (4,8 mmol) bei –30 °C innerhalb von 15 Minuten eingeleitet. Nach Zugabe resultierte eine Suspension, die 1 h lang bei –20 °C gerührt wurde. Die Mutterlauge wurde separiert und der hellbraune Feststoff mit CH₂Cl₂ (6 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 20 min) getrocknet. Der noch hellbraune Feststoff wurde nochmals mit CH₂Cl₂ (2 mL) und *n*-Pentan (2 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, –10 °C, 20 min; 20 °C, 20 min) getrocknet. Es resultierte ein weißer Feststoff, der vollständig in CH₃CN gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

Die Auswaage an 4-FC₆H₄I verunreinigtem (4 bis 5% 4-FC₆H₄I) [4-FC₆H₄(CN)I][BF₃CN·BF₃] betrug 0,125 g (62%).

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I –114,3 (m, 1F, 4-FC₆H₄)

[4-FC₆H₄(CN)I][BF₃CN·BF₃] –101,5 (s, Δv_{1/2} = 26 Hz, 1F, 4-FC₆H₄), –135,5 (q (1:1:1:1),
¹J(B,F) = 18 Hz, BF₃CN), –141,7 (s, Δv_{1/2} = 103 Hz, CN·BF₃)

rel. Molprozent: 4-FC₆H₄I 5%, [4-FC₆H₄(CN)I][BF₃CN·BF₃] 95%

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I 7,67 (m, 2H, H^{2,6}), 6,91 (m, 2H, H^{3,5})

[4-FC₆H₄(CN)I][BF₃CN·BF₃] 8,32 (m, 2H, H^{2,6}), 7,41 (m, 2H, H^{3,5})

rel. Molprozent: **4-FC₆H₄I** 4%, **[4-FC₆H₄(CN)I][BF₃CN·BF₃]** 96%

^{11}B -NMR (96,29 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(CN)I][BF₃CN·BF₃] -2,8 (s, CNBF₃)

-3,4 (q (1:3:3:1), $^1J(\text{B},\text{F}) = 18 \text{ Hz}$, $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$)^[83]

(rel. Verhältnis CNBF₃ : BF₃CN = 1 : 1)

4.2.2.6 Hydrolyse von 4-FC₆H₄I(CN)₂ in CH₂Cl₂

Im FEP-Inliner wurde 4-FC₆H₄I(CN)₂ (0,047 g, 0,171 mmol) in CH₂Cl₂ (0,3 mL) bei 20 °C suspendiert und H₂O (10 μL , 0,555 mmol) zugegeben. Nach einer heftigen exothermen Reaktion resultierte eine Suspension mit hellgelber Lösung und ockerfarbenem Feststoff. Die Suspension wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Das Lösemittel und alle flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 10 min) entfernt, der Feststoff mit *n*-Pentan (0,5 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 10 min) getrocknet. Die Auswaage des ockerfarbenen Feststoffs betrug 4,33 mg. Dieser war in CH₂Cl₂, CH₃CN und Wasser unlöslich. Raman-spektroskopisch wurden keine Signale beobachtet.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C, Suspension) δ/ppm

A -106,3 (m, 1F, 4-FC₆H₄)

B -107,2 (m, 1F, 4-FC₆H₄)

4-FC₆H₄I -116,2 (m, 1F, 4-FC₆H₄)

rel. Molprozent: **A** 1%, **B** 3%, **4-FC₆H₄I** 96%

^{13}C -NMR (75,47 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I 162,2 (dm, $^1J(\text{C}^4,\text{F}^4) = 247 \text{ Hz}$, C⁴), 138,6 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6},\text{H}^{2,6}) = 168 \text{ Hz}$, C^{2,6}), 117,3 (ddd, $^1J(\text{C}^{3,5},\text{H}^{3,5}) = 165 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^{3,5},\text{F}^4) = 23 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^{3,5},\text{H}^{2,6}) = 4 \text{ Hz}$, C^{3,5}), 86,7 (td, $^2J(\text{C}^1,\text{H}^{2,6}) = 10 \text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^1,\text{F}^4) = 3 \text{ Hz}$, C¹)

(CN)₂ 95,7 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz}$) (Lit. 96,3 ppm)^[80]

4.2.2.7 Thermolyse von 4-FC₆H₄I(CN)₂ und qualitativer Nachweis von (CN)₂ mit Oxin^[82]

Ein Stück Filterpapier wurde mit einer 10%-igen Oxin/Ether-Lösung getränkt und an der Luft getrocknet. Das mit Oxin imprägnierte Papier wurde mit einem Tropfen einer 25%-igen KCN-Lösung benetzt.

In einem Inliner, der von einem Glasröhrchen umgeben war, wurde 4-FC₆H₄I(CN)₂ (0,050 g, 0,182 mmol) innerhalb von 10 Minuten auf 60 °C erhitzt und die Temperatur 3 h lang konstant gehalten. Der Gasraum des Inliners wurde permanent mit einem leichten Ar-Überdruck durchspült und war mit einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8$ mm) über einen Teflon-Schlauch ($\varnothing_a = 1,5$ mm; $\varnothing_i = 0,7$ mm) verbunden. Das entweichende Gas aus dem Inliner wurde durch den Teflonschlauch in die FEP-Falle überführt. Der Teflonschlauch wurde bis zum Boden der FEP-Falle eingetaucht und umspülte das mit Oxin/KCN imprägnierte Papier. Der Ar-/Produktgasstrom konnte über ein zweites offenes T-Stück, welches mit Ar separat gespült wurde, entweichen.

Das Oxin/KCN imprägnierte Papier wurde intensiv rot. Mit fortschreitender Zeit stieg die Farbintensität. Der ursprünglich weiße Feststoff hatte sich braun verfärbt. Er wurde schließlich in CH₂Cl₂ suspendiert. ¹⁹F-NMR-spektroskopisch konnte nur 4-FC₆H₄I als löslicher Teil nachgewiesen werden.

Blindversuche:

Filterpapier, das mit einer 10%-igen Oxin/Ether-Lösung befeuchtet war, blieb sowohl an Luft als auch bei Ausschluss von Feuchtigkeit farblos. Unter dem Einfluss der Luft färbte sich mit Oxin/KCN behandeltes Filterpapier hellgelb.

4.2.3 F/CN-Substitution an 4-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂

Zu einer 4-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ (0,047 g, 0,107 mmol)/CH₂Cl₂-Suspension (0,3 mL) wurde eine (CH₃)₃SiCN (40 µL, 0,300 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (0,3 mL) bei –35 °C gegeben. Die Suspension wurde 24 h lang unter Lichtausschluss bei 0 °C gelagert.

Es resultierte eine Suspension mit hellgelber Lösungsphase über farblosen Kristallen. Die Kristalle wurden separiert und mit *n*-Pentan (0,3 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, –10 °C, 15 min) getrocknet. Die Mutterlauge wurde weitere 24 h unter Lichtausschluss bei 0 °C gelagert. Es resultierte erneut eine Suspension (vollständiger Umsatz). Die Kristalle

wurden isoliert und mit *n*-Pentan gewaschen (0,4 mL) und im Vakuum (0,05 hPa, 0 °C, 15 min) getrocknet.

Gesamtausbeute: 62% (0,030 g, 0,066 mmol)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 0 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I(CN)₂·C₁₂H₈N₂ −106,8 (m, 1F, 4-FC₆H₄)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, 0 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I(CN)₂·C₁₂H₈N₂ 9,23 (m, 2H, H^{2,9}, C₁₂H₈N₂), 8,32 (m, 2H, H^{4,7}, C₁₂H₈N₂), 8,24 (m, 2H, H^{2,6}, 4-FC₆H₄), 7,85 (s, 2H, H^{5,6}, C₁₂H₈N₂), 7,68 (m, 2H, H^{3,8}, C₁₂H₈N₂), 7,29 (m, 2H, H^{3,5}, 4-FC₆H₄)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 0 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I(CN)₂·C₁₂H₈N₂ −105,3 (m, 1F, 4-FC₆H₄)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₃CN, 0 °C) δ/ppm

4-FC₆H₄I(CN)₂·C₁₂H₈N₂ 9,12 (m, 2H, H^{2,9}, C₁₂H₈N₂), 8,39 (m, 2H, H^{4,7}, C₁₂H₈N₂), 8,30 (m, 2H, H^{2,6}, 4-FC₆H₄), 7,92 (s, 2H, H^{5,6}, C₁₂H₈N₂), 7,71 (m, 2H, H^{3,8}, C₁₂H₈N₂), 7,37 (m, 2H, H^{3,5}, 4-FC₆H₄)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 85 [100], 108 [74], 150 [27], 204 [11], 232 [85], 317 [32], 340 [28], 357 [27], 412 [23], 551 [13], 577 [16], 623 [9], 709 [33], 806 [27], 1007 [6], 1045 [15], 1100 [10], 1150 [5], 1168 [9], 1267 [5], 1294 [22], 1343 [11], 1405 [46], 1420 [11], 1451 [12], 1566 [6], 1594 [15], 1622 [6], 2139 [43], 3063 [38] cm^{−1}.

4.2.4 Darstellung von C₆F₅I(CN)F

In einer FEP-Falle (Ø_i = 8 mm) wurde bei −10 °C eine C₆F₅IF₂ (0,962 g, 2,898 mmol)/CCl₃F-Lösung (4 mL) vorgelegt und eine (CH₃)₃SiCN (435 µL, 3,19 mmol)/CCl₃F-Lösung (1 mL) bei −10 °C zugetropft. Nach 5 Minuten fiel ein weißer Feststoff aus. Die Mutterlauge wurde nach 1 h separiert, der Feststoff mit CH₂Cl₂ (31 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) getrocknet.

Ausbeute: 60% (0,587 g, 1,732 mmol)

Zers.: 138 °C (DSC: T_{Onset}, exotherm)

Die Löslichkeit von C₆F₅I(CN)F in CH₂Cl₂ bzw. in CH₃NO₂ wurde bei 0 °C mit Benzotri-fluorid als Integrationsstandard ¹⁹F-NMR-spektroskopisch zu 1,1 g/L bzw. 7,7 g/L bestimmt.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 0 °C) δ/ppm

C₆F₅I(CN)F -53,7 (s, Δv_{1/2} = 14 Hz, 1F, IF), -122,8 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -144,1 (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 21 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 5 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -156,3 (m, 2F, *m*-C₆F₅)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 0 °C) δ/ppm

C₆F₅I(CN)F -53,2 (s, Δv_{1/2} = 14 Hz, 1F, IF), -123,0 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -145,0 (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 6 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -156,3 (m, 2F, *m*-C₆F₅)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃NO₂, 0 °C) δ/ppm

C₆F₅I(CN)F -55,5 (s, Δv_{1/2} = 13 Hz, 1F, IF), -122,3 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -144,8 (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 5 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -156,3 (m, 2F, *m*-C₆F₅)

¹³C{¹⁹F}-NMR (75,47 MHz, CH₃NO₂, 0 °C) δ/ppm

C₆F₅I(CN)F 146,5 (s, C^{2,6}), 146,2 (s, C⁴), 139,0 (s, C^{3,5}), 99,2 (s, C¹), 89,5 (s, Δv_{1/2} = 3 Hz, CN)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 68 [7], 84 [89], 117 [17], 132 [11], 158 [29], 191 [9], 205 [50], 234 [6], 280 [14], 308 [14], 321 [18], 355 [18], 385 [55], 410 [100], 429 [1], 443 [45], 495 [78], 587 [39], 650 [3], 806 [5], 1081 [3], 1154 [6], 1515 [3], 1638 [8], 2165 [67] cm⁻¹.

Eine C₆F₅I(CN)F/CH₃NO₂-Lösung wurde unter Schutzgas 6 d lang bei 0 °C gelagert:

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃NO₂, 0 °C) δ/ppm

C₆F₅I(CN)F -54,2 (s, Δv_{1/2} = 31 Hz, 1F, IF), -121,0 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -143,4 (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 6 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -155,0 (m, 2F, *m*-C₆F₅)

C₆F₅IF₂ -121,1 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -142,9 (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6})

= 5 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -155,7 (m, 2F, *m*-C₆F₅), -159,3 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 11 Hz, 2F, IF₂)

C₆F₅I -118,6 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -151,8 (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5})$ = 20 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -158,7 (m, 2F, *m*-C₆F₅)

rel. Molprozent: **C₆F₅I(CN)F** 30%, **C₆F₅IF₂** 31%, **C₆F₅I** 39%

Eine C₆F₅I(CN)F/CH₃CN-Lösung wurde unter Schutzgas 1 d lang bei 0 °C gelagert:

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 0 °C) δ /ppm

C₆F₅IF₂ -123,0 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -144,5 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5})$ = 20 Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6})$ = 5 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -156,9 (m, 2F, *m*-C₆F₅), -161,0 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 14 Hz, 2F, IF₂)

HF·CH₃CN -180,1 (d, $^1J(\text{F}, \text{H})$ = 468 Hz, 1F, HF)

C₆F₅I -120,3 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -153,4 (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5})$ = 20 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -160,1 (m, 2F, *m*-C₆F₅)

C₆F₅I(CN)F -53,1 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 21 Hz, 1F, IF), -123,0 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -145,0 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5})$ = 20 Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6})$ = 5 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -156,3 (m, 2F, *m*-C₆F₅)

Molares Verhältnis C₆F₅-haltiger Produkte:^{a)}

C₆F₅IF₂ 13%, **C₆F₅I** 24%, **C₆F₅I(CN)F** 63%

Molares Verhältnis C₆F₅-haltiger Produkte zu HF·CH₃CN:^{a)}

C₆F₅-Verbindungen 100%, **HF·CH₃CN** 14%

^{a)} Summe aller Komponenten, die C₆F₅-Gruppen enthalten, wurde 100% gesetzt.

4.2.5 Reaktivitäten von C₆F₅I(CN)F

4.2.5.1 Umsetzung von C₆F₅I(CN)F mit (CH₃)₃SiBr

Zu einer C₆F₅I(CN)F (0,052 g, 0,153 mmol)/CH₂Cl₂-Suspension (0,4 mL) wurde eine (CH₃)₃SiBr (22 μ L, 0,168 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (0,4 mL) bei -80 °C getropft. Dabei wurde die Mutterlauge orangefarben. Diese wurde dekantiert und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach einer erneuten Zugabe einer (CH₃)₃SiBr (20 μ L, 0,153 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (0,4 mL) bei -80 °C bildete sich eine orangefarbene Lösung. ¹⁹F-NMR-spektros-

kopisch glich diese Lösung der Mutterlauge im ersten Reaktionsschritt. ^1H -NMR-spektroskopisch wurde die Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ in beiden Mutterlaugen nicht beobachtet.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$, 1. Mutterlauge) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ $-120,8$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-153,0$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), $-160,2$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ $-158,9$ (dez, $^3J(\text{F}, \text{H}) = 7\text{ Hz}$, 1F)

Molares Verhältnis von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$:^{a)}

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ 100%, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 106%

^{a)} Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100% gesetzt.

4.2.5.2 Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ (0,047 g, 0,137 mmol)/ CH_2Cl_2 -Suspension (0,4 mL) wurde eine $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (20 μL , 0,158 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,5 mL) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ getropft. Die Suspension wurde innerhalb von 2 h auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Hierbei konnte eine Veränderung des Habitus des Feststoffs beobachtet werden. Nach insgesamt 4 h wurde die Mutterlauge bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ dekantiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Der hellgelbe Rückstand wurde im Vakuum (0,05 hPa, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h) getrocknet. Dieser wurde mit CH_2Cl_2 (3 mL) bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h) erneut getrocknet. Es resultierte ein weißer Feststoff, der Raman- und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , $-50\text{ }^\circ\text{C}$, Mutterlauge) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{ICl}_2$ $-122,3$ (ü, 2F, *o*- C_6F_5), $-143,1$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6\text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), $-155,5$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ $-120,6$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-153,1$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), $-160,2$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}$ $-122,3$ (ü, 2F, *o*- C_6F_5), $-142,2$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 22\text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), $-154,6$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ $-158,6$ (dez, $^3J(\text{F}, \text{H}) = 7\text{ Hz}$, 1F)

Molares Verhältnis C_6F_5 -haltiger Produkte:^{a)}

$\text{C}_6\text{F}_5\text{ICl}_2$ 22%, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ 27%, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}$ 51%

Molares Verhältnis C₆F₅-haltiger Produkte zu (CH₃)₃SiF:^{a)}

C₆F₅-Verbindungen 100%, (CH₃)₃SiF 222%

^{a)} Summe aller Komponenten, die C₆F₅-Gruppen enthalten, wurde 100% gesetzt.

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, –50 °C, Mutterlauge) δ/ppm

(CH₃)₃SiF 0,17 (d, ³J(F,H) = 7,5 Hz)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, Feststoff in CH₂Cl₂, –50 °C) δ/ppm

C₆F₅ICl₂ –122,3 (ü, 2F, *o*-C₆F₅), –143,1 (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 22 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 6 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), –155,4 (m, 2F, *p*-C₆F₅)

C₆F₅I(CN)Cl –122,3 (ü, 2F, *o*-C₆F₅), –142,2 (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 21 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 6 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), –154,6 (m, 2F, *m*-C₆F₅)

rel. Molprozent: C₆F₅ICl₂ 11%, C₆F₅I(CN)Cl 89%

Ra (–23 °C): $\bar{\nu}$ 85 [78], 123 [40], 197 [100], 235 [27], 352 [60], 360 [61], 388 [51], 442 [17], 495 [41], 587 [16], 801 [15], 2156 [17] cm^{–1}.

4.2.5.3 Darstellung von [C₆F₅(CN)I][BF₄]

In einer FEP-Falle (Ø_i = 23 mm) wurde C₆F₅I(CN)F (0,365 g, 1,077 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) bei 0 °C suspendiert und BF₃ (4,061 mmol) bei 0 °C eingeleitet. Es resultierte ein flüssiges Zweiphasensystem. Die obere Phase wurde separiert und die untere mit CH₂Cl₂ gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 2 h) eingengt. Dabei resultierte ein weißer Feststoff.

Ausbeute: 71% (0,309 g, 0,760 mmol)

Zers.: 101 °C (DSC: T_{Onset}, exotherm)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 0 °C) δ/ppm

[C₆F₅(CN)I][BF₄] –119,6 (m, ¹J(F^{2,6},¹³C^{2,6}) = 257 Hz, 2F, *o*-C₆F₅), –140,1 (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 7 Hz, ¹J(F⁴,¹³C⁴) = 262 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), –147,6 (s, Δν_{1/2} = 18 Hz, 4F, BF₄), –154,8 (m, ¹J(F^{3,5},¹³C^{3,5}) = 257 Hz, 2F, *m*-C₆F₅)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 0 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$ 147,3 (dt, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 262 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^{3,5}) = 13 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4, \text{F}^{2,6}) = 5 \text{ Hz}$, C^4 , C_6F_5), 146,6 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^{2,6}) = 256 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$, C_6F_5), 138,7 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5}) = 256 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$, C_6F_5), 90,8 (t, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 25 \text{ Hz}$, C^1 , C_6F_5), 67,8 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 7 \text{ Hz}$, CN)

^{11}B -NMR (96,29 MHz, CH_3CN , 0 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$ -1,5 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3 \text{ Hz}$, 4F, BF_4)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 84 [96], 136 [4], 204 [100], 229 [8], 279 [13], 297 [9], 316 [7], 353 [20], 385 [20], 440 [48], 460 [62], 494 [58], 588 [53], 619 [6], 759 [18], 805 [6], 933 [2], 1102 [5], 1160 [4], 1287 [2], 1413 [7], 1523 [5], 1635 [18], 2184 [36] cm^{-1} .

4.2.5.4 Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit AsF_5

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8 \text{ mm}$) wurde unter Rühren $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ (0,080 g, 0,236 mmol) in CH_2Cl_2 (3,5 mL) bei -78 °C suspendiert und AsF_5 (0,28 mmol) eingeleitet. Dabei bildeten sich eine hellgrüne Mutterlauge und ein dunkelgrüner Feststoff. Die Mutterlauge wurde separiert. Der Feststoff wurde im Vakuum (0,05 hPa, -65 °C, 30 min; -35 °C, 10 min; 20 °C, 3 min) getrocknet und änderte seine Farbe zu hellgrün. Dieser wurde mit CH_2Cl_2 (1,5 mL) gewaschen. Die Waschlösung wurde dekantiert und der nun beigefarbene Feststoff wurde im Vakuum (0,05 hPa, -35 °C, 10 min; 20 °C, 10 min) getrocknet und war danach gelb. Versuche, den Feststoff aus einer CH_3CN -Lösung durch Aufkonzentration im Vakuum zu kristallisieren, führten zu einem gelben Öl. Nach Zugabe von CH_2Cl_2 (2,5 mL) fiel schließlich ein hellgelber Feststoff aus. Die Mutterlauge wurde dekantiert, der hellgelbe Feststoff mit CH_2Cl_2 (1 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 30 min) getrocknet. Dieser wurde in CH_3CN vollständig gelöst und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ -122,9 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -144,5 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), -156,9 (m, 2F, *m*- C_6F_5), -160,5 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 14 \text{ Hz}$, 2F, IF_2)

C -155,1 (m, Annahme: 2F, *m*- C_6F_5)

C₆F₅I	–120,1 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅), –153,4 (t, ³ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{3,5}) = 20 Hz, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅), –160,1 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅)
[C₆F₅(CN)I][AsF₆]	–119,4 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅), –139,8 (tt, ³ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{3,5}) = 20 Hz, ⁴ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{2,6}) = 7 Hz, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅), –154,5 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅), –64,2 (q (1:1:1:1), ¹ <i>J</i> (F,As) = 931 Hz, 6F, AsF ₆)
rel. Molprozent: C ₆ F ₅ IF ₂ 3%, C 3%, C ₆ F ₅ I 20%, [C ₆ F ₅ (CN)I][AsF ₆] 74%	

4.2.5.5 Versuch der Umsetzung von C₆F₅I(CN)F mit C₆H₅PF₄

Zu einer C₆F₅I(CN)F (0,054 g, 0,159 mmol)/CH₂Cl₂-Suspension (0,3 mL) wurde eine C₆H₅PF₄ (40 µL, 0,288 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (0,3 mL) bei –72 °C getropft. Die Suspension wurde innerhalb von 7,5 h auf 20 °C erwärmt. Im ¹⁹F-NMR-Modus wurde bei ≥ 0 °C das Kollabieren des Dubletts der Fluor-Phosphor-Kopplung (¹*J*(F,P) = 957 Hz) zu einem breiten Singulett beobachtet. Die Mutterlauge wurde nach 22 h separiert und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Der Feststoff wurde mit CH₂Cl₂ (1 mL) gewaschen, im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) getrocknet und in CH₃CN vollständig gelöst.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C, Mutterlauge nach 22 h) δ/ppm

C₆F₅I(CN)F	–59,9 (s, Δ <i>v</i> _{1/2} = 4 Hz, 1F, IF), –121,5 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅), –142,2 (m, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅), –155,3 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅)
[C₆F₅(C₆H₅)I][PF₆]	–70,3 (d, ¹ <i>J</i> (F,P) = 714 Hz, PF ₆), –120,7 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅), –140,3 (tt, ³ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{3,5}) = 20 Hz, ⁴ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{2,6}) = 7 Hz, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅), –154,8 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅)
C₆H₄PF₂O	–66,0 (d, ¹ <i>J</i> (F,P) = 1103 Hz, 2F, PF ₂) ^[117]
C₆F₅I	–120,1 (m, 2F, <i>o</i> -C ₆ F ₅), –153,3 (t, ³ <i>J</i> (F ⁴ ,F ^{3,5}) = 20 Hz, 1F, <i>p</i> -C ₆ F ₅), –160,4 (m, 2F, <i>m</i> -C ₆ F ₅)
C₆H₅PF₄	–54,9 (br, Δ <i>v</i> _{1/2} = 987 Hz, 4F, PF ₄)

Molares Verhältnis der C₆F₅-haltigen Produkte:^{a)}

C₆F₅I(CN)F 5%, [C₆F₅(C₆H₅)I][PF₆] 18%, C₆F₅I 77%

Molares Verhältnis der C₆F₅-haltigen Produkte zu C₆H₅PF₄ und C₆H₄PF₂O:^{a)}

C₆F₅-Verbindungen 100%, C₆H₅PF₄ 419%, C₆H₄PF₂O 53%

^{a)} Summe aller Komponenten, die C₆F₅-Gruppen enthalten, wurde 100% gesetzt.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN -Lösung des Feststoffs nach 22 h, 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	–120,1 (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5), –153,4 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 2 \text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5), –160,1 (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$	–122,9 (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5), –144,6 (ü, 1F, <i>p</i> - C_6F_5), –157,0 (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5), –160,5 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 12 \text{ Hz}$, 2F, IF_2)
$[\text{PF}_6]^-$	–71,3 (d, $^1J(\text{F}, \text{P}) = 707 \text{ Hz}$, PF_6)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$	–52,4 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 102 \text{ Hz}$, 1F, IF), –122,7 (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5), –144,6 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6 \text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5), –155,3 (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5), –156,2 (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5)

Molares Verhältnis C_6F_5 -haltiger Produkte:^{a)}

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ 4%, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ 5%, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ 91%

Molares Verhältnis C_6F_5 -haltiger Produkte zu $[\text{PF}_6]^-$:^{a)}

C_6F_5 -Verbindungen 100%, $[\text{PF}_6]^-$ 4%

^{a)} Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100% gesetzt.

4.2.5.6 Versuch der Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ (0,014 g, 0,041 mmol)/ CH_2Cl_2 -Suspension (0,3 mL) wurde eine $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (9 μL , 0,047 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,4 mL) bei 0 °C getropft. Die Suspension wurde auf 20 °C erwärmt. Nach 2 h wurde die Mutterlauge separiert und der weiße Feststoff in CH_3CN gelöst.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C, Mutterlauge) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$	–122,0 (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5), –143,6 (m, 1F, <i>p</i> - C_6F_5), –155,6 (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$	–122,1 (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5), –143,4 (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5), –156,9 (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5), –158,7 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 12 \text{ Hz}$, 2F, IF_2)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	–120,0 (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5), –153,2 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 2 \text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5), –160,3 (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	–128,1 (m, 2F, <i>o</i> - C_6F_5), –153,6 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 3 \text{ Hz}$, 1F, <i>p</i> - C_6F_5), –162,9 (m, 2F, <i>m</i> - C_6F_5)

Molares Verhältnis C_6F_5 -haltiger Produkte:^{a)}

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ 18%, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ 18%, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ 64%

Molares Verhältnis C₆F₅-haltiger Produkte zu C₆F₅Si(CH₃)₃:^{a)}

C₆F₅-Verbindungen 100%, C₆F₅Si(CH₃)₃ 582%

^{a)} Summe aller Komponenten, die C₆F₅-Gruppen enthalten, wurde 100% gesetzt.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN-Lösung des Feststoffs, 24 °C) δ/ppm

C₆F₅IF₂ -122,7 (ü, 2F, *o*-C₆F₅), -144,4 (m, 1F, *p*-C₆F₅), -156,9 (m, 2F, *m*-C₆F₅), -160,5 (s, Δ*v*_{1/2} = 12 Hz, 2F, IF₂)

C₆F₅I -120,0 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -153,2 (t, ³*J*(F⁴,F^{3,5}) = 19 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -160,1 (m, 2F, *m*-C₆F₅)

C₆F₅Si(CH₃)₃ -127,3 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -153,0 (tt, ³*J*(F⁴,F^{3,5}) = 19 Hz, ⁴*J*(F⁴,F^{2,6}) = 3 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), -162,2 (m, 2F, *m*-C₆F₅)

C₆F₅I(CN)F -53,3 (br, Δ*v*_{1/2} = 140 Hz, 1F, IF), -122,7 (m, 2F, *o*-C₆F₅), -144,8 (m, 1F, *p*-C₆F₅), -156,2 (m, 2F, *m*-C₆F₅)

Molares Verhältnis C₆F₅-haltiger Produkte:^{a)}

C₆F₅IF₂ 2%, C₆F₅I 10%, C₆F₅I(CN)F 88%

Molares Verhältnis C₆F₅-haltiger Produkte zu C₆F₅Si(CH₃)₃:^{a)}

C₆F₅-Verbindungen 100%, C₆F₅Si(CH₃)₃ 12%

^{a)} Summe aller Komponenten, die C₆F₅-Gruppen enthalten, wurde 100% gesetzt.

4.2.5.7 Umsetzung von C₆F₅I(CN)F mit C₆H₅SiF₃

Zu einer C₆F₅I(CN)F (0,052 g, 0,153 mmol)/CH₂Cl₂-Suspension (0,4 mL) wurde eine C₆H₅SiF₃ (18 µL, 0,158 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (0,4 mL) bei -75 °C getropft. Die Suspension wurde innerhalb von 1,5 h auf -10 °C erwärmt. Bei -10 °C bildete sich eine hellgelbe Lösung. Nach 30 Minuten fiel ein voluminöser weißer Feststoff aus. Nach 2 h wurde die orangefarbene Mutterlauge dekantiert und der Feststoff mit *n*-Hexan (3 mL) und CH₂Cl₂ (4 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) getrocknet.

Ausbeute: 52% (0,035 g, 0,040 mmol)

*Ausbeute bezogen auf die Gleichung: 2 C₆F₅I(CN)F + 2 C₆H₅SiF₃ → [C₆F₅(C₆H₅)I]₂[SiF₆] + „SiF₂(CN)₂“

Das Zielprodukt wurde NMR- und Raman-spektroskopisch untersucht. Die Verbindung [C₆F₅(C₆H₅)I]₂[SiF₆] wurde unabhängig davon auch durch die Reaktion von C₆F₅IF₂ mit C₆H₅SiF₃ synthetisiert und charakterisiert (¹⁹F-NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR, DSC, Ra, Kristallstruktur; siehe „Darstellung von [C₆F₅(C₆H₅)I]₂[SiF₆] aus C₆F₅IF₂ und C₆H₅SiF₃“).

4.2.5.8 Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ (0,044 g, 0,129 mmol)/ CH_2Cl_2 -Suspension (0,3 mL) wurde eine $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ (26 μL , 0,169 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,3 mL) bei -60°C getropft. Die Suspension wurde innerhalb von 30 Minuten auf 0°C erwärmt. Bei 0°C konnte die Bildung von Gasbläschen und das Auflösen des Feststoffs beobachtet werden. Es resultierte eine hellgelbe Lösung. Nach weiteren 10 Minuten bildete sich eine Suspension mit einer orangefarbenen Lösung und einem hellgelben Feststoff. Nach 2,5 h wurde die Mutterlauge dekantiert, der hellgelbe Feststoff im Vakuum (0,05 hPa, -40°C , 10 min) getrocknet, mit *n*-Hexan (3 mL) bei 0°C gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20°C , 2 h) getrocknet. $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ lag als weißer Feststoff vor.

Ausbeute: 60% (0,041 g, 0,039 mmol)*

*Ausbeute bezogen auf die Gleichung: $2 \text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F} + 2 \text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3 \rightarrow [(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6] + \text{„SiF}_2(\text{CN})_2\text{“}$

Das Zielprodukt wurde NMR- und Raman-spektroskopisch untersucht. Die Verbindung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ wurde unabhängig davon auch durch die Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ synthetisiert und charakterisiert (^{19}F -NMR, ^{13}C -NMR, DSC, Ra, Kristallstruktur; siehe „Darstellung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ “).

4.2.6 Darstellung von Monofluorphenyliod(III)cyanidfluoriden

4.2.6.1 Darstellung von 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$

Zu einer 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ (0,078 g, 0,298 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,3 mL) wurde eine $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (47 μL , 0,352 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,5 mL) bei -20°C getropft und nachfolgend der Reaktionsansatz auf -10°C erwärmt. Das Lösemittel der farblosen Reaktionslösung wurde nach 5,5 h im Vakuum (0,05 hPa, -40°C , 30 min; -20°C , 15 min) entfernt. Der resultierende weiße Feststoff wurde mit CH_2Cl_2 (0,4 mL) gewaschen und dann in CH_2Cl_2 (0,4 mL) gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , -10°C) δ/ppm

2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ $-98,8$ (m, 1F, 2- FC_6H_4), $-166,7$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 8$ Hz, 2F, IF_2)

2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ $-95,7$ (m, 1F, 2- FC_6H_4)

2-FC₆H₄I(CN)F $-62,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 22$ Hz, 1F, IF), $-97,8$ (m, 1F, 2-FC₆H₄)

rel. Molprozent: **2-FC₆H₄IF₂** 3%, **2-FC₆H₄I** 9%, **2-FC₆H₄I(CN)F** 88%

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, -10 °C) δ /ppm

2-FC₆H₄I 7,75 (m, 1H, H⁵), 7,33 (m, 1H, H⁶) 7,08 (m, 1H, H³), 6,92 (m, 1H, H⁴)

2-FC₆H₄I(CN)F^{a)} 8,22 (m, 1H, H⁵), 7,67 (m, 1H, H⁶), 7,46 (m, 1H, H³), 7,33 (m, 1H, H⁴)

rel. Molprozent: **2-FC₆H₄I** 7%, **2-FC₆H₄I(CN)F** 93%

^{a)} Die Signale der Verunreinigung 2-FC₆H₄IF₂ können mit den Signalen von 2-FC₆H₄I(CN)F überlagern.

4.2.6.2 Darstellung von 4-FC₆H₄I(CN)F

Zu einer 4-FC₆H₄IF₂ (0,088 g, 0,338 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (2 mL) wurde eine (CH₃)₃SiCN (35 μ L, 0,262 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (1 mL) bei 20 °C in fünf Portionen getropft. Nach 30 Minuten wurde der Reaktionsansatz auf -50 °C gekühlt. Es resultierte eine Suspension. Nach 2 h wurde die Mutterlauge separiert, der weiße Feststoff mit *n*-Pentan (2 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 10 min) getrocknet. Einkristalle von 4-FC₆H₄I(CN)F wurden aus CH₂Cl₂ bei -50 °C gezüchtet.

Ausbeute: 73% (0,051 g, 0,191 mmol)

Zers.: 105 °C

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, -10 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄I(CN)F $-70,2$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 12$ Hz, 1F, IF), $-107,2$ (m, 1F, 4-FC₆H₄)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, 20 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄I(CN)F 8,18 (m, 2H, H^{2,6}), 7,26 (m, 2H, H^{3,5})

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, CH₂Cl₂, 20 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄I(CN)F 164,3 (d, ¹*J*(C⁴,F⁴) = 254 Hz, C⁴), 135,1 (d, ³*J*(C^{2,6},F⁴) = 9 Hz, C^{2,6}), 119,3 (d, ²*J*(C^{3,5},F⁴) = 23 Hz, C^{3,5}), 115,7 (d, ⁴*J*(C¹,F⁴) = 3 Hz, C¹), 89,2 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 18$ Hz, CN)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 94 [46], 114 [100], 167 [12], 210 [6], 240 [40], 295 [5], 361 [12], 403 [59], 578 [10], 622 [10], 730 [5], 807 [35], 822 [7], 1004 [6], 1049 [7], 1061 [14], 1234 [5], 1579 [6], 1593 [7], 2160 [23], 3052 [6], 3066 [23], 3075 [21] cm⁻¹.

4.3 Darstellung von Fluorarylod(III)difluorid-N-Basenaddukten

4.3.1 Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8 \text{ mm}$) wurde zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,497 g, 1,497 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (1,2 mL) bei 20°C unter Rühren eine 1,10-Phenanthrolin (0,272 g, 1,509 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (1,3 mL) getropft. Spontan fiel ein weißer Feststoff aus. Die Suspension wurde 20 Minuten lang gerührt und anschließend die Mutterlauge dekantiert. Das weiße Produkt wurde mit CH_2Cl_2 (0,5 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20°C , 1 h) getrocknet. Einkristalle von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ wurden aus CH_2Cl_2 bei 20°C gezüchtet.

Ausbeute: 91% (0,701 g, 1,367 mmol)

Zers.: 198°C (DSC: T_{Onset} , exotherm)

Die Löslichkeit in CH_2Cl_2 bei 24°C wurde mit Benzotrifluorid als Integrationsstandard ^{19}F -NMR-spektroskopisch zu 31 g/L bestimmt.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24°C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ $-125,3$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-149,8$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 4 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), $-154,0$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 13 \text{ Hz}$, 2F, IF_2), $-159,2$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24°C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ $9,22$ (dd, $^3J(\text{H}^{2,9}, \text{H}^{3,8}) = 5 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{2,9}, \text{H}^{4,7}) = 2 \text{ Hz}$, $\text{H}^{2,9}$), $8,37$ (dd, $^3J(\text{H}^{4,7}, \text{H}^{3,8}) = 8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{4,7}, \text{H}^{2,9}) = 2 \text{ Hz}$, $\text{H}^{4,7}$), $7,89$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1 \text{ Hz}$, $\text{H}^{5,6}$), $7,69$ (dd, $^3J(\text{H}^{3,8}, \text{H}^{4,7}) = 8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^{3,8}, \text{H}^{2,9}) = 5 \text{ Hz}$, $\text{H}^{3,8}$)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, CH_2Cl_2 , 24°C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ $150,4$ (dm, $^1J(\text{C}^{2,9}, \text{H}^{2,9}) = 183 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2,9}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), $144,8$ (m, $\text{C}^{10a,10b}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), $144,4$ (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^{2,6}) = 249 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$), $143,7$ (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 257 \text{ Hz}$, C^4 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$), $137,0$ (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5}) = 255 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$), $136,9$ (dm, $^1J(\text{C}^{4,7}, \text{H}^{4,7}) = 163 \text{ Hz}$, $\text{C}^{4,7}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), $129,0$ (m, $\text{C}^{4a,6a}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), $126,5$ (dm, $^1J(\text{C}^{5,6}, \text{H}^{5,6}) = 163 \text{ Hz}$, $\text{C}^{5,6}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), $123,6$ (dm,

$$^1J(\text{C}^{3,8}, \text{H}^{3,8}) = 166 \text{ Hz, C}^{3,8}, \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2, 109,9 \text{ (m, C}^1, \text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2)$$

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ $-124,9 \text{ (m, 2F, } o\text{-C}_6\text{F}_5\text{)}, -148,1 \text{ (tt, } ^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz, } ^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5 \text{ Hz, 1F, } p\text{-C}_6\text{F}_5\text{)}, -153,4 \text{ (s, } \Delta\nu_{1/2} = 13 \text{ Hz, 2F, IF}_2\text{)}, -158,1 \text{ (m, 2F, } m\text{-C}_6\text{F}_5\text{)}$

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ $9,20 \text{ (dd, } ^3J(\text{H}^{2,9}, \text{H}^{3,8}) = 5 \text{ Hz, } ^4J(\text{H}^{2,9}, \text{H}^{4,7}) = 2 \text{ Hz, H}^{2,9}\text{)}, 8,52 \text{ (dd, } ^3J(\text{H}^{4,7}, \text{H}^{3,8}) = 8 \text{ Hz, } ^4J(\text{H}^{4,7}, \text{H}^{2,9}) = 2 \text{ Hz, H}^{4,7}\text{)}, 8,00 \text{ (s, } \Delta\nu_{1/2} = 1 \text{ Hz, H}^{5,6}\text{)}, 7,79 \text{ (dd, } ^3J(\text{H}^{3,8}, \text{H}^{4,7}) = 8 \text{ Hz, } ^3J(\text{H}^{3,8}, \text{H}^{2,9}) = 5 \text{ Hz, H}^{3,8}\text{)}$

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 93 [38], 117 [20], 154 [13], 184 [100], 251 [12], 268 [15], 279 [8], 352 [22], 388 [10], 412 [30], 434 [24], 443 [4], 462 [9], 474 [3], 490 [86], 513 [3], 551 [17], 585 [8], 713 [61], 769 [2], 799 [16], 858 [5], 888 [3], 963 [1], 1044 [33], 1075 [4], 1083 [7], 1095 [8], 1139 [5], 1190 [3], 1205 [5], 1219 [2], 1254 [5], 1270 [7], 1279 [6], 1297 [55], 1314 [3], 1344 [18], 1408 [91], 1427 [10], 1446 [35], 1469 [2], 1506 [11], 1565 [7], 1589 [24], 1600 [18], 1621 [5], 1635 [2], 3075 [33] cm^{-1} .

4.3.2 Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8 \text{ mm}$) wurde zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,361 g, 1,088 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,5 mL) bei 20 °C unter Rühren eine 2,2'-Bipyridin (0,179 g, 1,145 mmol)/ CH_2Cl_2 (0,7 mL) getropft. Spontan bildete sich eine helle, orangefarbene Lösung. Nach 2 h wurde diese auf -40 °C abgekühlt, wobei sich eine Suspension bildete. Die Mutterlauge wurde separiert und der Feststoff mit *n*-Hexan (3 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 2 h) getrocknet. Einkristalle von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ wurden aus CH_3CN bei -30 °C gezüchtet.

Ausbeute: 86% (0,456 g, 1,367 mmol)

Smp.: 111 °C (DSC: T_{Onset} , endotherm)

Zers.: 198 °C (DSC: T_{Onset} , exotherm)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ -124,7 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -148,3 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 4$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), -156,3 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 12$ Hz, 2F, IF_2), -158,9 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 8,82 (d, $^3J(\text{H}^{6,6'}, \text{H}^{5,5'}) = 5$ Hz, $\text{H}^{6,6'}$), 8,15 (d, $^3J(\text{H}^{3,3'}, \text{H}^{4,4'}) = 8$ Hz), 7,87 (m, $\text{H}^{4,4'}$), 7,36 (ddd, $^3J(\text{H}^{5,5'}, \text{H}^{4,4'}) = 7$ Hz, $^3J(\text{H}^{5,5'}, \text{H}^{6,6'}) = 5$ Hz, $^4J(\text{H}^{5,5'}, \text{H}^{3,3'}) = 1$ Hz, $\text{H}^{5,5'}$)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 154,5 (m, $\text{C}^{2,2'}$, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), 149,6 (ddd, $^1J(\text{C}^{6,6'}, \text{H}^{6,6'}) = 181$ Hz, $^2J(\text{C}^{6,6'}, \text{H}^{5,5'}) = 7$ Hz, $^3J(\text{C}^{6,6'}, \text{H}^{4,4'}) = 4$ Hz, $\text{C}^{6,6'}$, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), 144,3 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^{2,6}) = 251$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$), 144,0 (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 246$ Hz, C^4 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$), 137,3 (dm, $^1J(\text{C}^{4,4'}, \text{H}^{4,4'}) = 164$ Hz, $\text{C}^{4,4'}$, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), 136,9 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5}) = 256$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$), 123,9 (dm, $^1J(\text{C}^{5,5'}, \text{H}^{5,5'}) = 165$ Hz, $\text{C}^{5,5'}$, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), 121,1 (dm, $^1J(\text{C}^{3,3'}, \text{H}^{3,3'}) = 167$ Hz, $\text{C}^{3,3'}$, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), 107,4 (m, C^1 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ -124,0 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -146,3 (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), -157,7 (m, 2F, *m*- C_6F_5), -157,8 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 40$ Hz, 2F, IF_2)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 8,67 (d, $^3J(\text{H}^{6,6'}, \text{H}^{5,5'}) = 5$ Hz, $\text{H}^{6,6'}$), 8,27 (d, $^3J(\text{H}^{3,3'}, \text{H}^{4,4'}) = 8$ Hz, $\text{H}^{3,3'}$), 7,87 (m, $\text{H}^{4,4'}$), 7,36 (ddd, $^3J(\text{H}^{5,5'}, \text{H}^{4,4'}) = 8$ Hz, $^3J(\text{H}^{5,5'}, \text{H}^{6,6'}) = 5$ Hz, $^4J(\text{H}^{5,5'}, \text{H}^{3,3'}) = 1$ Hz, $\text{H}^{5,5'}$)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 155,7 (m, $\text{C}^{2,2'}$, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), 150,0 (ddd, $^1J(\text{C}^{6,6'}, \text{H}^{6,6'}) = 180$ Hz, $^2J(\text{C}^{6,6'}, \text{H}^{5,5'}) = 7$ Hz, $^3J(\text{C}^{6,6'}, \text{H}^{4,4'}) = 4$ Hz, $\text{C}^{6,6'}$, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), 145,8 (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 259$ Hz, C^4 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$), 145,4 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^{2,6}) = 250$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$), 138,2 (dm, $^1J(\text{C}^{4,4'}, \text{H}^{4,4'}) = 163$ Hz,

$C^{4,4'}$, $C_{10}H_8N_2$), 138,2 (dm, \ddot{u} , $^1J(C^{3,5},F^{3,5}) = 251$ Hz, $C^{3,5}$, $C_6F_5IF_2$), 124,8 (dm, $^1J(C^{5,5'},H^{5,5'}) = 165$ Hz, $C^{5,5'}$, $C_{10}H_8N_2$), 121,7 (dd, $^1J(C^{3,3'},H^{3,3'}) = 165$ Hz, $^2J(C^{3,3'},H^{4,4'}) = 7$ Hz, $C^{3,3'}$, $C_{10}H_8N_2$), 105,9 (m, C^1 , $C_6F_5IF_2$)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 90 [58], 142 [21], 180 [100], 238 [18], 282 [17], 341 [17], 352 [29], 384 [20], 442 [16], 487 [81], 492 [81], 555 [5], 584 [15], 618 [7], 636 [4], 650 [4], 732 [6], 766 [34], 801 [17], 1001 [74], 1041 [6], 1061 [36], 1087 [8], 1151 [13], 1254 [9], 1276 [17], 1307 [61], 1397 [9], 1425 [8], 1483 [28], 1570 [31], 1589 [82], 1636 [5], 3063 [20], 3083 [30] cm^{-1} .

4.3.3 Darstellung von $C_6F_5IF_2 \cdot C_9H_7N$

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8$ mm) wurde zu einer $C_6F_5IF_2$ (0,427 g, 1,286 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,5 mL) bei 20 °C unter Rühren eine Chinolin (170 μ L, 1,435 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,7 mL) getropft. Spontan bildete sich eine orangefarbene bis hellbraune Lösung, die nach 2 h auf –65 °C abgekühlt wurde. Dabei bildete sich eine Suspension. Die Mutterlauge wurde separiert und der beigefarbene faserige Feststoff mit *n*-Pentan (1 mL) gewaschen, im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) getrocknet und mit *n*-Hexan extrahiert (20 mL). Die *n*-Hexan-Extraktionslösungen (20 mL) wurden vereinigt und auf –65 °C abgekühlt. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus, der isoliert und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) getrocknet wurde. Einkristalle von $C_6F_5IF_2 \cdot C_9H_7N$ wurden aus *n*-Pentan bei 0 °C gezüchtet.

Ausbeute: 43% (0,256 g, 0,555 mmol)

Smp.: 50 °C

Zers.: 80 °C

Die Löslichkeit in *n*-Hexan bei 24 °C wurde mit 1,3,5- $F_3C_6H_3$ als Integrationsstandard ^{19}F -NMR-spektroskopisch zu 9 g/L bestimmt.

Reaktionslösung:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$C_6F_5IF_2 \cdot C_9H_7N$ –123,1 (m, 2F, *o*- C_6F_5), –145,3 (tt, $^3J(F^4,F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4,F^{2,6}) = 5$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), –157,8 (m, 2F, *m*- C_6F_5), –160,7 ($\Delta\nu_{1/2} = 12$ Hz, 2F, IF_2)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 8,96 (m, 1H, H^2), 8,19 (m, $\ddot{\text{u}}$, 1H, H^8), 8,19 (m, $\ddot{\text{u}}$, 1H, H^4), 7,85 (d, $^2J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8 \text{ Hz}$, 1H, H^5), 7,76 (m, 1H, H^7), 7,58 (m, 1H, H^6), 7,43 (dd, $^2J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 4 \text{ Hz}$, 1H, H^3)

Isoliertes Addukt:*

^{19}F -NMR (282,40 MHz, *n*-Hexan, 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ -122,9 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -146,3 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), -155,6 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 13 \text{ Hz}$, 2F, IF_2), -158,4 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz, *n*-Hexan, 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 8,83 (dd, $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^2, \text{H}^4) = 2 \text{ Hz}$, 1H, H^2), 8,13 (d, $^3J(\text{H}^8, \text{H}^7) = 9 \text{ Hz}$, 1H, H^8), 7,99 (d, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8 \text{ Hz}$, 1H, H^4), 7,68 (d, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8 \text{ Hz}$, 1H, H^5), 7,59 (m, 1H, H^7), 7,42 (m, 1H, H^6), 7,23 (dd, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 4 \text{ Hz}$, 1H, H^3)

*Das molare 1:1-Verhältnis von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ zu Chinolin wurde ^{19}F - und ^1H -NMR-spektroskopisch durch Zugabe des Integrationsstandards 1,3,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_3$ abgesichert.

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 93 [100], 128 [32], 164 [49], 185 [16], 205 [23], 222 [24], 238 [15], 279 [10], 351 [22], 385 [26], 441 [24], 471 [22], 494 [41], 512 [86], 520 [55], 585 [21], 761 [67], 804 [9], 1015 [7], 1038 [20], 1150 [8], 1316 [7], 1370 [93], 1395 [11], 1433 [31], 1502 [5], 1572 [20], 1620 [7], 3065 [28] cm^{-1} .

4.3.4 Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2 \text{ C}_9\text{H}_7\text{N}$

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8 \text{ mm}$) wurde zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,431 g, 1,299 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,5 mL) bei 20 °C unter Rühren eine Chinolin (310 μL , 2,616 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,7 mL) getropft. Spontan bildete sich eine dunkle, lilafarbene Lösung, die nach 1 h auf -70 °C abgekühlt wurde. Dabei bildete sich eine Suspension. Die Mutterlauge wurde separiert und der Feststoff mit *n*-Pentan (1 mL) gewaschen. Der helle, lilafarbene faserige Feststoff wurde im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) getrocknet. Danach resultierte ein beigefarbener Feststoff. Dieser wurde mit *n*-Hexan extrahiert. Die *n*-Hexan-Extrakte (20 mL) wurden

vereinigt und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dabei resultierte eine Suspension mit einem weißen Feststoff, der isoliert und im Vakuum (0,05 hPa, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h) getrocknet wurde.

Ausbeute: 31% (0,256 g, 0,555 mmol)

Smp.: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Zers.: $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Löslichkeit in *n*-Hexan bei $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde mit 1,3,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_3$ als Integrationsstandard ^{19}F -NMR-spektroskopisch zu 16 g/L bestimmt.

Reaktionslösung:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , $24\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2\text{ C}_9\text{H}_7\text{N}$ $-123,3$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-145,7$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5\text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), $-157,9$ (m, 2F, *m*- C_6F_5), $-161,3$ ($\Delta\nu_{1/2} = 11\text{ Hz}$, 2F, IF_2)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , $24\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2\text{ C}_9\text{H}_7\text{N}$ $8,95$ (dd, $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 4\text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^2, \text{H}^4) = 1\text{ Hz}$, 1H, H^2), $8,20$ (d, $^3J(\text{H}^8, \text{H}^7) = 9\text{ Hz}$, 1H, H^8), $8,13$ (d, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8\text{ Hz}$, 1H, H^4), $7,80$ (d, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8\text{ Hz}$, 1H, H^5), $7,74$ (m, 1H, H^7), $7,55$ (m, 1H, H^6), $7,34$ (dd, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 4\text{ Hz}$, 1H, H^3)

Isoliertes Addukt:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, *n*-Hexan + 3 μL 1,3,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_3$, $24\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2\text{ C}_9\text{H}_7\text{N}$ $-123,1$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-146,9$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5\text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), $-157,5$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 13\text{ Hz}$, 2F, IF_2), $-158,7$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

1,3,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_3$ * $-107,6$ (m, 3F, 1,3,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_3$)

rel. Molprozent: **$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2\text{ C}_9\text{H}_7\text{N}$** 27%, **1,3,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_3$** 73%

^1H -NMR (300,13 MHz, *n*-Hexan + 3 μL 1,3,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_3$, $24\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2\text{ C}_9\text{H}_7\text{N}$ $8,81$ (d, $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 4\text{ Hz}$, 1H, H^2), $8,12$ (d, $^3J(\text{H}^8, \text{H}^7) = 9\text{ Hz}$, 1H, H^8), $7,99$ (d, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 8\text{ Hz}$, 1H, H^4), $7,67$ (d, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8\text{ Hz}$, 1H, H^5), $7,59$ (m, 1H, H^7), $7,42$ (m, 1H, H^6), $7,23$ (dd, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 8\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 4\text{ Hz}$, 1H, H^3)

1,3,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_3$ * $6,50$ (m, 3H, 1,3,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_3$)

rel. Molprozent: $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_7\text{N}$ 28%, **1,3,5-F₃C₆H₃** 72%

* NMR-spektroskopische Bestätigung der Addukt-Stöchiometrie

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 84 [100], 164 [31], 204 [39], 221 [14], 278 [8], 351 [19], 385 [13], 441 [28], 493 [34], 512 [42], 519 [44], 585 [16], 762 [44], 803 [7], 1015 [6], 1038 [14], 1087 [5], 1143 [6], 1371 [60], 1396 [8], 1434 [19], 1503 [4], 1574 [13], 1620 [6], 3067 [22] cm^{-1} .

4.3.5 1:1-Koordination von Pyridin an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8 \text{ mm}$) wurde zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,450 g, 1,505 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,5 mL) bei 20 °C unter Rühren eine Pyridin (125 μL , 1,549 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,5 mL) getropft. Zwei Minuten nach Zugabe wurde die Reaktionslösung hellgelb. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum (0,05 hPa, -40 °C) resultierte ein Öl.

Reaktionslösung:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -122,9 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -145,1 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), -157,6 (m, 2F, *m*- C_6F_5), -159,4 ($\Delta\nu_{1/2} = 13 \text{ Hz}$, 2F, IF_2)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 8,63 (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), 7,45 (t, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^{3,5}) = 8 \text{ Hz}$, 1H, H^4), 7,11 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

4.3.6 2:1-Koordination von Pyridin an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,113 g, 0,341 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,3 mL) wurde eine Pyridin (56 μL , 0,694 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,5 mL) bei 20 °C getropft. Es resultierte eine dunkelgelbe Reaktionslösung. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum (0,05 hPa, -40 °C) resultierte ein Öl.

Reaktionslösung:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -123,1 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -145,5 (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), -157,8 (m, 2F, *m*- C_6F_5), -161,2 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 17 \text{ Hz}$, 2F, IF_2)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 8,61 (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), 7,72 (t, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^{3,5}) = 8 \text{ Hz}$, 1H, H^4), 7,32 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

4.3.7 1:1-Koordination von 2-Picolin an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,055 g, 0,166 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,3 mL) wurde 2-Picolin (16 μL , 0,161 mmol) bei 20 °C gegeben. Es resultierte eine dunkelbraune Reaktionslösung. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum (0,05 hPa, -40 °C) resultierte ein Öl.

Reaktionslösung:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ -122,8 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -145,0 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), -157,6 (m, 2F, *m*- C_6F_5), -161,1 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 12 \text{ Hz}$, 2F, IF_2)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ 8,50 (m, 1H, H^6), 7,63 (m, 1H, H^4), 7,20 (m, 1H, H^3), 7,14 (m, 1H, H^5), 2,59 (s, 3H, CH_3)

4.3.8 2:1-Koordination von 2-Picolin an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,061 g, 0,184 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,3 mL) wurde 2-Picolin (37 μL , 0,373 mmol) bei 20 °C gegeben. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum (0,05 hPa, -40 °C) resultierte ein Öl.

Reaktionslösung:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ $-123,2$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-145,6$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-157,8$ (m, 2F, *m*- C_6F_5), $-162,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 11$ Hz, 2F, IF_2)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ $8,49$ (m, 1H, H^6), $7,60$ (m, 1H, H^4), $7,18$ (m, 1H, H^3), $7,11$ (m, 1H, H^5), $2,57$ (s, 3H, CH_3)

4.3.9 1:1-Koordination von 2,6-Lutidin an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,050 g, 0,151 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,4 mL) wurde 2,6-Lutidin (17 μL , 0,146 mmol) bei 20 °C gegeben. Die dunkelorange-farbene Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum (0,05 hPa, -40 °C) resultierte ein Öl.

Reaktionslösung:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ $-122,6$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-144,5$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-157,3$ (m, 2F, *m*- C_6F_5), $-160,0$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 14$ Hz, 2F, IF_2)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ $7,47$ (t, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^{3,5}) = 8$ Hz, 1H, H^4), $6,97$ (d, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{H}^4) = 8$ Hz, 2H, $\text{H}^{3,5}$), $2,52$ (s, 6H, CH_3)

4.3.10 Darstellung von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ($x = 2, 3, 4$)

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8$ mm) wurde zu einer $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ($x = 2$: 0,507 g, 1,950 mmol; $x = 3$: 0,500 g, 1,923 mmol; $x = 4$: 0,517 g, 1,988 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (2 mL) bei 20 °C eine 1,10-Phenanthrolin ($x = 2$: 0,346 g, 1,920 mmol; $x = 3$: 0,345 g, 1,914 mmol; $x = 4$: 0,362 g,

2,009 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (1 mL) getropft. Es wurde keine Färbung der Lösung beobachtet.

x = 2: Nach 1 h wurde das Lösemittel im Vakuum (0,05 hPa, –30 °C bis 20 °C, 1 h) entfernt. Der hellgelbe Feststoff wurde mit *n*-Pentan (24 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) getrocknet.

x = 3 u. 4: Bei der Reaktion resultierte eine Suspension. Die Mutterlauge wurde separiert und der weiße, faserige Feststoff mit *n*-Pentan (24 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) getrocknet.

2-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂:

Ausbeute: 68% (0,584 g, 1,327 mmol)

Smp.: 129 °C

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ –99,1 (br, Δv_{1/2} = 26 Hz, ¹J(F², ¹³C²) = 253 Hz, 1F, 2-FC₆H₄),
–163,6 (br, Δv_{1/2} = 54 Hz, 2F, IF₂)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ 9,19 (m, 2H, H^{2,9}, C₁₂H₈N₂), 8,29 (m, 1H, H⁵, 2-FC₆H₄), 8,25 (m, 2H, H^{4,7}, C₁₂H₈N₂), 7,77 (m, 2H, H^{5,6}, C₁₂H₈N₂), 7,61 (m, ü, 1H, H⁶, 2-FC₆H₄), 7,61 (m, ü, 2H, H^{3,8}, C₁₂H₈N₂), 7,41 (m, 1H, H³, 2-FC₆H₄), 7,31 (m, 1H, H⁴, 2-FC₆H₄)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ –98,6 (m, 1F, 2-FC₆H₄), –162,5 (br, Δv_{1/2} = 10 Hz, 2F, IF₂)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

2-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ 9,12 (m, 2H, H^{2,9}, C₁₂H₈N₂), 8,35 (m, ü, 2H, H^{4,7}, C₁₂H₈N₂), 8,35 (m, ü, 1H, H⁵, 2-FC₆H₄), 7,85 (m, 2H, H^{5,6}, C₁₂H₈N₂), 7,68 (m, ü, 2H, H^{3,8}, C₁₂H₈N₂), 7,68 (m, ü, 1H, H⁶, 2-FC₆H₄), 7,50 (m, 1H, H³, 2-FC₆H₄), 7,38 (m, 1H, H⁴, 2-FC₆H₄)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 74 [25], 90 [25], 108 [65], 152 [21], 165 [5], 206 [12], 222 [4], 240 [4], 248 [3], 260 [57], 305 [3], 403 [5], 411 [24], 431 [3], 450 [2], 459 [9], 471 [22], 482 [73], 514 [2],

538 [14], 551 [12], 646 [23], 710 [62], 769 [2], 818 [5], 855 [4], 885 [2], 949 [3], 1020 [12], 1042 [27], 1099 [7], 1142 [2], 1162 [4], 1187 [3], 1231 [4], 1265 [9], 1291 [45], 1309 [4], 1341 [20], 1404 [100], 1421 [15], 1446 [27], 1471 [3], 1506 [20], 1562 [8], 1588 [18], 1602 [8], 1620 [9], 3037 [7], 3059 [8], 3070 [17], 3081 [4] cm^{-1} .

3-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂:

Ausbeute: 91% (0,771 g, 1,751 mmol)

Smp.: 146 °C (DSC: T_{Onset}, endotherm)

Zers.: 147 °C (DSC: T_{Onset}, exotherm)

Die Löslichkeit von 3-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ in CH₃CN wurde bei 24 °C mit Benzotrifluorid als Integrationsstandard ¹⁹F-NMR-spektroskopisch zu 12 g/L bestimmt.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ -109,1 (m, 3-FC₆H₄), -175,1 (s, Δv_{1/2} = 5 Hz, 2F, IF₂)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ 9,16 (dd, ³J(H^{2,9},H^{3,8}) = 4 Hz, ⁴J(H^{2,9},H^{4,7}) = 2 Hz, 2H, H^{2,9}, C₁₂H₈N₂), 8,27 (dd, ³J(H^{4,7},H^{3,8}) = 8 Hz, ⁴J(H^{4,7},H^{2,9}) = 2 Hz, 2H, H^{4,7}, C₁₂H₈N₂), 7,81 (s, Δv_{1/2} = 1 Hz, 2H, H^{5,6}, C₁₂H₈N₂), 7,76 (m, 2H, H^{2,6}, 3-FC₆H₄), 7,64 (dd, ³J(H^{3,8},H^{4,7}) = 8 Hz, ³J(H^{3,8},H^{2,9}) = 4 Hz, 2H, H^{3,8}, C₁₂H₈N₂), 7,56 (m, 1H, H⁵, 3-FC₆H₄), 7,23 (ddd, ³J(H⁴,H⁵) = 8 Hz, ³J(H⁴,F) = 8 Hz, ⁴J(H⁴,H⁶) = 2 Hz, 1H, H⁴, 3-FC₆H₄)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C,) δ/ppm

3-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N -108,6 (m, 1F, 3-FC₆H₄), -172,7 (s, Δv_{1/2} = 6 Hz, 2F, IF₂)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

3-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ 9,12 (dd, ³J(H^{2,9},H^{3,8}) = 4 Hz, ⁴J(H^{2,9},H^{4,7}) = 2 Hz, 2H, H^{2,9}, C₁₂H₈N₂), 8,37 (dd, ³J(H^{4,7},H^{3,8}) = 8 Hz, ⁴J(H^{4,7},H^{2,9}) = 2 Hz, 2H, H^{4,7}, C₁₂H₈N₂), 7,89 (s, Δv_{1/2} = 1 Hz, 2H, H^{5,6}, C₁₂H₈N₂), 7,82 (m, 2H, H^{2,6}, 3-FC₆H₄), 7,70 (dd, ³J(H^{3,8},H^{4,7}) = 8 Hz, ³J(H^{3,8},H^{2,9}) = 4 Hz, 2H, H^{3,8}, C₁₂H₈N₂), 7,64 (m, 1H, H⁵, 3-FC₆H₄), 7,33 (m, 1H, H⁴, 3-FC₆H₄)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 68 [52], 85 [100], 139 [9], 158 [13], 185 [8], 230 [17], 267 [57], 411 [28], 472 [11], 485 [65], 552 [18], 653 [19], 711 [68], 806 [4], 847 [4], 1000 [37], 1041 [27], 1052 [4], 1097 [6], 1163 [10], 1201 [5], 1266 [5], 1295 [40], 1341 [20], 1406 [68], 1423 [8], 1447 [24], 1470 [3], 1505 [14], 1563 [4], 1588 [19], 1603 [10], 1621 [9], 3061 [30], 3073 [43], 3091 [13] cm^{-1} .

4-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂:

Ausbeute: 93% (0,814 g, 1,849 mmol)

Smp.: 147 °C (DSC: T_{Onset}, endotherm)

Zers.: 149 °C (DSC: T_{Onset}, exotherm)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ -109,2 (m, 1F, 4-FC₆H₄), -174,6 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 7 Hz, 2F, IF₂)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, 24 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ 9,13 (dd, $^3J(\text{H}^{2,9}, \text{H}^{3,8}) = 4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{2,9}, \text{H}^{4,7}) = 1 \text{ Hz}$, 2H, H^{2,9}, C₁₂H₈N₂), 8,28 (dd, $^3J(\text{H}^{4,7}, \text{H}^{3,8}) = 8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{4,7}, \text{H}^{2,9}) = 2 \text{ Hz}$, 2H, H^{4,7}, C₁₂H₈N₂), 7,96 (m, 2H, H^{2,6}, 4-FC₆H₄), 7,82 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2 Hz, 2H, H^{5,6}, C₁₂H₈N₂), 7,64 (dd, $^3J(\text{H}^{3,8}, \text{H}^{4,7}) = 8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^{3,8}, \text{H}^{2,9}) = 4 \text{ Hz}$, 2H, H^{3,8}, C₁₂H₈N₂), 7,31 (m, 2H, H^{3,5}, 4-FC₆H₄)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ -108,0 (m, 1F, 4-FC₆H₄), -171,2 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 12 Hz, 2F, IF₂)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ /ppm

4-FC₆H₄IF₂·C₁₂H₈N₂ 9,12 (dd, $^3J(\text{H}^{2,9}, \text{H}^{3,8}) = 4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{2,9}, \text{H}^{4,7}) = 1 \text{ Hz}$, 2H, H^{2,9}, C₁₂H₈N₂), 8,38 (dd, $^3J(\text{H}^{4,7}, \text{H}^{3,8}) = 8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{4,7}, \text{H}^{2,9}) = 2 \text{ Hz}$, 2H, H^{4,7}, C₁₂H₈N₂), 8,07 (m, 2H, H^{2,6}, 4-FC₆H₄), 7,90 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2 Hz, 2H, H^{5,6}, C₁₂H₈N₂), 7,70 (dd, $^3J(\text{H}^{3,8}, \text{H}^{4,7}) = 8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^{3,8}, \text{H}^{2,9}) = 4 \text{ Hz}$, 2H, H^{3,8}, C₁₂H₈N₂), 7,37 (m, 2H, 4-FC₆H₄)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 79 [100], 118 [16], 144 [13], 220 [12], 238 [29], 256 [23], 410 [22], 430 [2], 457 [10], 489 [28], 514 [2], 551 [14], 580 [4], 628 [4], 710 [50], 804 [20], 856 [2], 886 [2], 1008 [2], 1041 [24], 1094 [7], 1140 [4], 1154 [10], 1200 [4], 1220 [2], 1267 [4], 1293 [34],

1342 [13], 1360 [1], 1406 [62], 1421 [8], 1447 [21], 1507 [12], 1562 [5], 1592 [12], 1620 [6], 3067 [56] cm^{-1} .

4.4 Synthese von ArAr'IX- und Di(aryl)iodoniumverbindungen

4.4.1 Darstellung von (C₆F₅)₂ICN

4.4.1.1 Versuch der Umsetzung von (C₆F₅)₂ICl mit (CH₃)₃SiCN

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8$ mm) wurde zu einer (C₆F₅)₂ICl (0,065 g, 0,131 mmol)/CH₂Cl₂-Suspension (5,5 mL) bei 0 °C unter starkem Rühren eine (CH₃)₃SiCN (25 μ L, 0,187 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (0,5 mL) gegeben. Nach 1 h wurde bei 20 °C eine NMR-Probe der farblosen Mutterlauge entnommen.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂-Lsg nach 1 h, 24 °C) δ /ppm

(C₆F₅)₂ICl -122,9 (m, 4F, *o*-C₆F₅), -144,5 (tt, ³*J*(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴*J*(F⁴,F^{2,6}) = 4 Hz, 2F, *p*-C₆F₅), -156,3 (m, 4F, *m*-C₆F₅)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₂Cl₂, nach 1 h, 24 °C) δ /ppm

(CH₃)₃SiCN 0,35 (s, $\Delta v_{1/2} = 4$ Hz, ¹*J*(H,C) = 122 Hz, 9H)

4.4.1.2 Darstellung von (C₆F₅)₂ICN aus (C₆F₅)₂IF mit (CH₃)₃SiCN

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8$ mm) wurde zu einer (C₆F₅)₂IF (0,114 g, 0,237 mmol)/CH₂Cl₂-Suspension (2 mL) bei 20 °C unter Rühren eine (CH₃)₃SiCN (55 μ L, 0,412 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (0,8 mL) getropft. Spontan resultierte eine Lösung, die nach 2 Minuten in eine Suspension überging. Nach 20 Minuten wurde die Mutterlauge schwach gelb und wurde separiert. Der Reaktionsrückstand wurde mit *n*-Pentan (2 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 20 min) getrocknet.

Ausbeute: 88% (0,102 g, 0,209 mmol)

Zers.: 94 °C (DSC: T_{Onset}, exotherm)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₂Cl₂, -10 °C) δ /ppm

(C₆F₅)₂ICN -125,5 (br, $\Delta v_{1/2} = 63$ Hz, 4F, *o*-C₆F₅), -147,9 (br, $\Delta v_{1/2} = 70$ Hz, 2F, *p*-C₆F₅), -158,5 (br, $\Delta v_{1/2} = 69$ Hz, 4F, *m*-C₆F₅)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , $-40\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$ $-125,5$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 106$ Hz, 4F, *o*- C_6F_5), $-148,0$ (br, 2F, *p*- C_6F_5),
 $-157,5$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 111$ Hz, 4F, *m*- C_6F_5)

Ra ($20\text{ }^\circ\text{C}$): $\bar{\nu}$ 84 [70], 118 [22], 137 [53], 168 [69], 177 [63], 197 [100], 212 [23], 231 [10],
 279 [18], 348 [31], 354 [36], 388 [43], 442 [32], 490 [91], 534 [4], 586 [29], 611 [5], 779
 [23], 805 [15], 1080 [9], 1093 [12], 1277 [11], 1386 [8], 1635 [9], 2110 [97] cm^{-1} .

Bei der Thermolyse von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$ bei $94\text{ }^\circ\text{C}$ wurden nach Abkühlen die Zersetzungsprodukte in CH_2Cl_2 aufgenommen:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , $24\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ $-132,0$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-142,7$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-158,6$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)^[95]

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ $-120,0$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-153,1$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-160,3$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

rel. Molprozent: $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ 48%, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ 52%

4.4.2 Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$

Zu einer $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ (0,050 g, 0,104 mmol)/ CH_2Cl_2 -Suspension (0,4 mL) wurde eine $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ (20 μL , 0,142 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,5 mL) bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Spontan bildete sich eine hellgelbe Lösung und nach 5 Minuten eine Suspension. Nach 60 Minuten wurde die Mutterlauge separiert. Das feste Reaktionsprodukt wurde mit *n*-Pentan (1,2 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, $20\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min) getrocknet. Es resultierte ein weißer Feststoff.

Ausbeute: 50% (0,027 g, 0,052 mmol)

Zers.: $148\text{ }^\circ\text{C}$ (DSC: T_{Onset} , exotherm)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$) δ/ppm

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ISCN}$ oder $-123,7$ (m, 4F, *o*- C_6F_5), $-144,7$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5$ Hz, 2F, *p*- C_6F_5), $-156,6$ (m, 4F, *m*- C_6F_5)

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{INCS}$

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 0 °C) δ/ppm

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ISCN}$ oder $\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{INCS}$ -123,4 (m, 4F, *o*- C_6F_5), -145,3 (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, 2F, *p*- C_6F_5), -156,5 (m, 4F, *m*- C_6F_5)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 85 [27], 103 [32], 156 [18], 191 [100], 237 [6], 278 [12], 349 [31], 387 [13], 440 [5], 463 [4], 490 [49], 584 [8], 609 [3], 716 [2], 747 [3], 788 [38], 802 [7], 1086 [15], 1286 [7], 1394 [18], 1408 [7], 1513 [2], 1634 [3], 2079 [46] cm^{-1} .

Bei der Thermolyse von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ISCN}$ bzw. $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{INCS}$ bei 150 °C wurden nach Abkühlen die Zersetzungsprodukte in CH_2Cl_2 aufgenommen:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ -120,0 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -153,1 (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), -160,3 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

$\text{C}_6\text{F}_5\text{SCN}$ -130,1 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -146,5 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 4 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), -158,8 (m, 2F, *m*- C_6F_5)^[96]

rel. Molprozent: $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ 50%, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCN}$ 50%

4.4.3 Darstellung von Di(aryl)iodoniumbis(trifluormethyl)amiden

4.4.3.1 Darstellung von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$

$[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ (0,302 g, 0,783 mmol) wurde in CH_3CN (0,5 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. RbF (0,089 mg, 0,852 mmol) wurde in CH_3CN (0,5 mL) suspendiert und bei 0 °C $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ (0,288 mg, 1,010 mmol) zugegeben. Nach 30 Minuten resultierte eine Lösung, die zu der $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei 0 °C gegeben wurde. Spontan resultierte eine Suspension. Nach 15 Minuten wurde die überstehende Lösung separiert und im Vakuum (0,05 hPa, -35 °C, 15 min) entgast. Der Reaktionsrückstand wurde mit CH_3CN (0,4 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 20 min) getrocknet. Es resultierte ein weißer Feststoff.

Auswaage von $\text{Rb}[\text{BF}_4]$ (Reaktionsrückstand): 0,134 g (0,778 mmol, 99% bezogen auf $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$)

Ra von $\text{Rb}[\text{BF}_4]$ (Reaktionsrückstand, 20 °C): $\bar{\nu}$ 770 [100], 526 [18], 356 [21] cm^{-1} ^[83]

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C, Mutterlauge nach Entgasen) δ/ppm

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ $-55,9$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4$ Hz, 6F, $\text{N}(\text{CF}_3)_2$), $-59,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4$ Hz, 3F, CF_3SO_2)

$[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ $-39,0$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 78$ Hz, 6F, $\text{N}(\text{CF}_3)_2$), $-106,6$ (m, $^1J(\text{F}^4, \text{C}^4) = 252$ Hz, 1F, 4- FC_6H_4)

rel. Molprozent: $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ 2%, $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ 98%

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ $8,00$ (m, 4H, $\text{H}^{2,6}$, 4- FC_6H_4 u. C_6H_5), $7,57$ (m, 1H, H^4 , C_6H_5), $7,42$ (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$, C_6H_5), $7,15$ (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$, 4- FC_6H_4)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ $165,1$ (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 252$ Hz, C^4 , 4- FC_6H_4), $138,4$ (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{H}^{2,6}) = 171$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, 4- FC_6H_4), $135,6$ (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{H}^{2,6}) = 169$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, C_6H_5), $132,6$ (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 164$ Hz, C^4 , C_6H_5), $132,3$ (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{H}^{3,5}) = 165$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, C_6H_5), $119,6$ (dd, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 23$ Hz, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{H}^{2,6}) = 3$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, 4- FC_6H_4), $118,5$ (m, C^1 , C_6H_5), $112,0$ (td, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^{2,6}) = 23$ Hz, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3$ Hz, C^1 , 4- FC_6H_4)

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}^*\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ $165,1$ (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 249$ Hz, C^4 , 4- FC_6H_4), $138,4$ (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{H}^{2,6}) = 171$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, 4- FC_6H_4), $135,6$ (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{H}^{2,6}) = 169$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, C_6H_5), $132,5$ (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 164$ Hz, C^4 , C_6H_5), $132,3$ (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{H}^{3,5}) = 166$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, C_6H_5), $125,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 10$ Hz, $\text{N}(\text{CF}_3)_2$), $119,6$ (dd, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 15$ Hz, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{H}^{2,6}) = 4$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, 4- FC_6H_4), $118,5$ (m, C^1 , C_6H_5), $112,0$ (m, C^1 , 4- FC_6H_4)

* $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppe selektiv entkoppelt

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ $165,1$ (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 252$ Hz, C^4 , 4- FC_6H_4), $138,4$ (d, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 9$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, 4- FC_6H_4), $135,6$ (s, $\text{C}^{2,6}$, C_6H_5), $132,6$ (s, C^4 , C_6H_5), $132,3$ (s, $\text{C}^{3,5}$, C_6H_5), $119,6$ (d, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) =$

23 Hz, C^{3,5}, 4-FC₆H₄), 118,5 (s, C¹, C₆H₅), 112,0 (d, ⁴J(C¹,F⁴) = 3 Hz, C¹, 4-FC₆H₄)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, −30 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][N(CF₃)₂] −39,9 (s, Δv_{1/2} = 8 Hz, ¹J(F, ¹³C) = 246 Hz, ⁴J(F,F) = 10 Hz, 6F, (CF₃)₂), −107,0 (m, ¹J(F⁴, ¹³C⁴) = 251 Hz, 1F, 4-FC₆H₄)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₃CN, −30 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][N(CF₃)₂] 7,99 (m, 4H, H^{2,6}, 4-FC₆H₄ u. C₆H₅), 7,54 (m, 1H, H⁴, C₆H₅), 7,39 (m, 2H, H^{3,5}, C₆H₅), 7,11 (m, 2H, H^{3,5}, 4-FC₆H₄)

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, CH₃CN, −30 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][N(CF₃)₂] 164,1 (d, ¹J(C⁴,F⁴) = 252 Hz, C⁴, 4-FC₆H₄), 138,4 (dm, ¹J(C^{2,6},H^{2,6}) = 171 Hz, C^{2,6}, 4-FC₆H₄), 134,8 (dm, ¹J(C^{2,6},H^{2,6}) = 168 Hz, C^{2,6}, C₆H₅), 131,8 (dm, ¹J(C⁴,H⁴) = 164 Hz, C⁴, C₆H₅), 131,6 (dm, ¹J(C^{3,5},H^{3,5}) = 164 Hz, C^{3,5}, C₆H₅), 124,5 (qq, ¹J(C,F) = 247 Hz, ³J(C,F) = 10 Hz, N(CF₃)₂), 120,0 (ddd, ¹J(C^{3,5},H^{3,5}) = 164 Hz, ²J(C^{3,5},F⁴) = 23 Hz, ²J(C^{3,5},H^{2,6}) = 4 Hz, C^{3,5}, 4-FC₆H₄), 118,1 (ü, C¹, C₆H₅), 111,8 (t, ²J(C¹,H^{2,6}) = 4 Hz, C¹, 4-FC₆H₄)

Eine [4-FC₆H₄(C₆H₅)I][N(CF₃)₂]/CH₃CN-Lösung mit 5% [4-FC₆H₄(C₆H₅)I][BF₄] verunreinigt wurde im Vakuum (0,05 hPa, −40 °C bis −20 °C, 7 h) eingeengt. Es resultierte ein faseriger, weißer Feststoff, der in CH₃CN (0,3 mL) gelöst wurde:

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, −30 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][BF₄] −107,8 (m, 1F, 4-FC₆H₄), −148,4 (s, Δδ(¹⁰B - ¹¹B) = 0,057 ppm, 4F, BF₄)

4-FC₆H₄(C₆H₅)IF 11,0 (br, 1F, IF), −107,8 (m, 1F, 4-FC₆H₄)

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][N(CF₃)₂] −39,4 (s, Δv_{1/2} = 7 Hz, ¹J(F, ¹³C) = 247 Hz, ³J(F, ¹³C) = 10 Hz, 6F, N(CF₃)₂), −107,8 (m, 1F, 4-FC₆H₄)

rel. Molprozent: [4-FC₆H₄(C₆H₅)I][BF₄] 5%, 4-FC₆H₄(C₆H₅)IF 32%,

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][N(CF₃)₂] 63%

Das 4-FC₆H₄(C₆H₅)IF-haltige Gemisch wurde mit einem Überschuss an CF₃SO₂N(CF₃)₂ (0,102 g, 0,359 mmol) bei 0 °C versetzt und nach 1 h im Vakuum (0,05 hPa, –40 °C, 2 min; –35 °C, 10 min) entgast und NMR-spektroskopisch untersucht:

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 20 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][BF₄] –106,4 (m, 1F, 4-FC₆H₄), –148,7 (s, Δδ(¹⁰B - ¹¹B) = 0,057 ppm, 4F, BF₄)

[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][N(CF₃)₂] –39,3 (s, Δν_{1/2} = 7 Hz, 6F, N(CF₃)₂), –106,4 (m, 1F, 4-FC₆H₄)
rel. Molprozent: **[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][BF₄]** 5%, **[4-FC₆H₄(C₆H₅)I][N(CF₃)₂]** 95%

4.4.3.2 Darstellung von **[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂]**

[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][BF₄] (0,202 g, 0,500 mmol) wurde in CH₃CN (1,5 mL) gelöst und auf –30 °C gekühlt. RbF (0,059 mg, 0,565 mmol) wurde in CH₃CN (1,5 mL) suspendiert und bei 0 °C CF₃SO₂N(CF₃)₂ (0,64 mmol) zugegeben. Nach 20 Minuten resultierte eine Lösung, die auf –30 °C gekühlt wurde. Anschließend erfolgte bei –30 °C die Zugabe der Rb[N(CF₃)₂]-haltigen Lösung zu der **[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][BF₄]/CH₃CN-Lösung. Spontan resultierte eine Suspension. Nach 90 Minuten wurde die überstehende Lösung separiert und im Vakuum (0,05 hPa, bei –40 °C, –30 °C und –20 °C jeweils 10 min) entgast. Der Reaktionsrückstand wurde mit CH₃CN (0,4 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 10 min) getrocknet. Es resultierte ein weißer Feststoff.**

Auswaage von Rb[BF₄] (Reaktionsrückstand): 0,083 g (0,482 mmol, 96% bezogen auf **[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][BF₄]**)

Ra von Rb[BF₄] (Reaktionsrückstand, 20 °C): $\bar{\nu}$ 770 [100], 526 [18], 356 [21] cm^{–1}[83]

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C, Mutterlauge nach Entgasen) δ/ppm

[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][BF₄] –106,3 (m, 1F, 4-FC₆H₄), –107,3 (m, 1F, 3-FC₆H₄), –149,5 (m, 4F, BF₄)

[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂] –39,5 (s, Δν_{1/2} = 73 Hz, 6F, N(CF₃)₂), –106,3 (m, 1F, 4-FC₆H₄), –107,3 (m, 1F, 3-FC₆H₄)

rel. Molprozent: **[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][BF₄]** 1%, **[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂]** 99%

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂] 8,01 (m, 2H), 7,77 (m, 2H), 7,44 (m, 1H), 7,31 (m, 1H), 7,17 (m, 2H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂] 165,3 (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 252$ Hz, C^4 , 4-FC₆H₄), 163,2 (d, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 253$ Hz, C^3 , 3-FC₆H₄), 138,6 (d, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 9$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, 4-FC₆H₄), 133,9 (d, $^3J(\text{C}^5, \text{F}^3) = 8$ Hz, C^5 , 3-FC₆H₄), 131,6 (d, $^4J(\text{C}^6, \text{F}^3) = 4$ Hz, C^6 , 3-FC₆H₄), 122,7 (d, $^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 25$ Hz, C^2 , 3-FC₆H₄), 119,9 (d, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 21$ Hz, C^4 , 3-FC₆H₄), 119,8 (d, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 23$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, 4-FC₆H₄), 117,9 (d, $^3J(\text{C}^1, \text{F}^3) = 9$ Hz, C^1 , 3-FC₆H₄), 112,4 (d, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3$ Hz, C^1 , 4-FC₆H₄)

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}^*\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C, N(CF₃)₂-Gruppe entkoppelt) δ/ppm

[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂] 165,3 (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 252$ Hz, C^4 , 4-FC₆H₄), 163,2 (d, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 253$ Hz, C^3 , 3-FC₆H₄), 138,6 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{H}^{2,6}) = 172$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, 4-FC₆H₄), 133,9 (dm, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 168$ Hz, C^5 , 3-FC₆H₄), 131,6 (dm, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 171$ Hz, C^6 , 3-FC₆H₄), 125,2 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 12$ Hz, N(CF₃)₂), 122,7 (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 172$ Hz, C^2 , 3-FC₆H₄), 119,9 (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 168$ Hz, C^4 , 3-FC₆H₄), 119,8 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5}) = 173$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, 4-FC₆H₄), 117,9 (ü, C^1 , 3-FC₆H₄), 112,4 (t, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^{2,6}) = 10$ Hz, C^1 , 4-FC₆H₄)

* N(CF₃)₂-Gruppe selektiv entkoppelt

Eine mit 2% [3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][BF₄] verunreinigte [3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂]/CH₃CN-Lösung wurde im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 10 min) eingengt. Es resultierte ein schaumiger weißer Feststoff, der in CH₃CN (0,3 mL) gelöst wurde:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][BF₄] -107,3 (m, 1F, 4-FC₆H₄), -107,8 (m, 1F, 3-FC₆H₄), -149,2 (m, 4F, BF₄)

3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)IF 8,9 (br, 1F, IF), -107,3 (m, 1F, 4-FC₆H₄), -107,8 (m, 1F, 3-FC₆H₄)

[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂] $-37,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 48$ Hz, 6F, N(CF₃)₂), $-107,3$ (m, 1F, 4-FC₆H₄), $-107,8$ (m, 1F, 3-FC₆H₄)

rel. Molprozent: **[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][BF₄]** 2%, **3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)IF** 42%,
[3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂] 56%

Eine [3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)I][N(CF₃)₂]/CH₃CN-Lösung (0,143 mmol; Gehalt mit 3 μ L C₆H₅CF₃ bestimmt) wurde mit einer 1,10-Phenanthrolin (0,056 g, 0,144 mmol)/CH₃CN-Lösung (0,4 mL) versetzt. Die farblose Lösung wurde im Vakuum (0,05 hPa, 0 °C, 1 h; 20 °C, 10 min) eingengt. Es resultierte zunächst ein farbloses Öl, dann ein schaumiger Feststoff, der in CH₃CN (0,3 mL) wieder vollständig gelöst werden konnte. ¹⁹F-NMR-spektroskopisch wurde kein Zersetzungsprodukt 3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)IF beobachtet. Neben dem Iodoniumkation wurde äquimolar das [N(CF₃)₂][–]-Anion und kein 3-FC₆H₄(4-FC₆H₄)IF beobachtet.

4.4.3.3 Metatheseversuch von [(C₆F₅)₂I][BF₄] mit Rb[N(CF₃)₂]

[(C₆F₅)₂I][BF₄] (0,088 g, 0,161 mmol) wurde in CH₃CN (0,3 mL) suspendiert und auf -30 °C gekühlt. RbF (0,017 mg, 0,163 mmol) wurde in CH₃CN (0,3 mL) suspendiert und bei 0 °C CF₃SO₂N(CF₃)₂ (0,180 mmol) zugegeben. Nach 20 Minuten resultierte die Rb[N(CF₃)₂]-haltige Lösung, die auf -30 °C gekühlt und bei dieser Temperatur zu der [(C₆F₅)₂I][BF₄]/CH₃CN-Suspension gegeben wurde. Nach 90 Minuten wurde die Mutterlauge im Vakuum (0,05 hPa, -30 °C, 10 min) entgast. Der Reaktionsrückstand wurde mit CH₃CN (0,4 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 20 min) getrocknet. Es resultierte ein weißer Feststoff.

Auswaage von Rb[BF₄] (Reaktionsrückstand): 0,028 g (0,161 mmol, 100% bezogen auf [(C₆F₅)₂I][BF₄])

Ra von Rb[BF₄] (Reaktionsrückstand, 20 °C): $\bar{\nu}$ 770 [100], 356 [33] cm⁻¹[83]

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ /ppm

(C₆F₅)₂IF $-18,5$ (br, 1F, IF), $-124,2$ (m, 2F, *o*-C₆F₅), $-148,0$ (t, ³*J*(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), $-158,1$ (m, 2F, *m*-C₆F₅)

[(C₆F₅)₂I][N(CF₃)₂] $-49,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 102$ Hz, 6F, N(CF₃)₂), $-124,2$ (m, 2F, *o*-C₆F₅), $-148,0$ (t, ³*J*(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, 1F, *p*-C₆F₅), $-158,1$ (m, 2F, *m*-C₆F₅)

rel. Molprozent: $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ 18%, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ 82%

Eine $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung wurde im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 10 min) eingengt. Dabei resultierte ein schaumiger, weißer Feststoff, der in CH_3CN (0,3 mL) gelöst wurde:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}^*$ -124,3 (m, 4F, *o*- C_6F_5), -147,9 (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, 2F, *p*- C_6F_5), -157,9 (m, 4F, *m*- C_6F_5)

* Das IF-Signal konnte nicht detektiert werden.

4.4.4 Darstellung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$

Zu einer $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ (0,067 g, 0,300 mmol)/ CH_3CN -Lösung (1,1 mL) wurde im FEP-Inliner eine $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$ (0,118 g, 0,258 mmol)/ CH_3CN -Lösung (0,4 mL) bei 20 °C getropft. Spontan resultierte eine Suspension. Die Mutterlauge wurde nach 1 h separiert und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 1 h) eingengt. Der dunkelorange-farbene Feststoff wurde mit CH_2Cl_2 (4 mL) extrahiert. Das CH_2Cl_2 -Extrakt wurde im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 2 h) zu einem hellgelben Feststoff eingengt, welcher mit Et_2O extrahiert (9 mL) wurde. Der feste Extraktionsrückstand ergab mit H_2O (0,3 mL) eine Suspension. Die wässrige Phase wurde separiert und die feste mit *n*-Pentan (2 mL) versetzt. Dabei resultierte wieder eine Suspension mit weißem Feststoff (Auswaage: 67 mg). Die Et_2O -Extraktionslösung wurde im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 2 h) zu einem weißen Feststoff eingengt (Auswaage: 50 mg). Die beiden Feststoffe wurden nach NMR-spektroskopischer Untersuchung als CH_2Cl_2 -Lösungen vereinigt. Einkristalle von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3] \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ wurden aus einem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ -Gemisch (3:1) bei -50 °C gezüchtet.

Ausbeute: 87% (0,117 g, 0,225 mmol)

Smp.: 117 °C (DSC: T_{Onset} , endotherm)

Zers.: 120 °C (DSC: T_{Onset} , exotherm)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ -79,4 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2 \text{ Hz}$, $^1J(\text{F}, ^{13}\text{C}) = 319 \text{ Hz}$, 3F, CF_3), -122,0 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -143,4 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), -156,5 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ 8,08 (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), 7,69 (m, 1H, H^4), 7,51 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ 146,3 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6},\text{F}^{2,6}) = 253$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, C_6F_5), 145,2 (dm, $^1J(\text{C}^4,\text{F}^4) = 262$ Hz, C^4 , C_6F_5), 137,4 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5},\text{F}^{3,5}) = 258$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, C_6F_5), 135,6 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5},\text{H}^{3,5}) = 168$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, C_6H_5), 133,2 (dt, $^1J(\text{C}^4,\text{H}^4) = 165$ Hz, $^2J(\text{C}^4,\text{H}^{3,5}) = 7$ Hz, C^4 , C_6H_5), 132,4 (dd, $^1J(\text{C}^{2,6},\text{H}^{2,6}) = 166$ Hz, $^2J(\text{C}^{2,6},\text{H}^{3,5}) = 8$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, C_6H_5), 119,6 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 319$ Hz, CF_3), 114,9 (tm, $^2J(\text{C}^1,\text{H}^{2,6}) = 12$ Hz, C^1 , C_6H_5), 88,2 (td, $^2J(\text{C}^1,\text{F}^{2,6}) = 26$ Hz, $^4J(\text{C}^1,\text{F}^4) = 4$ Hz, C^1 , C_6F_5)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ -77,9 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz, $^1J(\text{F},\text{C}) = 319$ Hz, 3F, CF_3), -121,6 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -143,3 (tt, $^3J(\text{F}^4,\text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4,\text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), -156,3 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ 8,14 (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), 7,71 (m, 1H, H^4), 7,53 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ 147,2 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6},\text{F}^{2,6}) = 251$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, C_6F_5), 146,2 (dm, $^1J(\text{C}^4,\text{F}^4) = 260$ Hz, C^4 , C_6F_5), 138,4 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5},\text{F}^{3,5}) = 255$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, C_6F_5), 136,8 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5},\text{H}^{3,5}) = 170$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, C_6H_5), 134,2 (dt, $^1J(\text{C}^4,\text{H}^4) = 165$ Hz, $^2J(\text{C}^4,\text{H}^{3,5}) = 7$ Hz, C^4 , C_6H_5), 133,2 (dd, $^1J(\text{C}^{2,6},\text{H}^{2,6}) = 167$ Hz, $^2J(\text{C}^{2,6},\text{H}^{3,5}) = 8$ Hz, $\text{C}^{2,6}$, C_6H_5), 121,2 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 320$ Hz, CF_3), 115,8 (t, $^2J(\text{C}^1,\text{H}^{2,6}) = 12$ Hz, C^1 , C_6H_5), 88,1 (td, $^2J(\text{C}^1,\text{F}^{2,6}) = 26$ Hz, $^4J(\text{C}^1,\text{F}^4) = 4$ Hz, C^1 , C_6F_5)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, D_2O , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ $-80,8$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz, 3F, CF_3), $-124,8$ (m, 2F, *o*- C_6F_5),
 $-145,5$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5),
 $-158,3$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 185 [50], 206 [29], 237 [13], 260 [100], 279 [9], 318 [18], 350 [41], 374 [13],
 387 [13], 441 [20], 494 [51], 585 [25], 607 [12], 654 [33], 762 [29], 801 [7], 990 [15],
 1010 [88], 1023 [69], 1093 [6], 1177 [8], 1216 [20], 1471 [5], 1567 [15], 1584 [12],
 1635 [12], 3071 [27], 3136 [6] cm^{-1} .

Thermolyse von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$:

In einer zugeschmolzenen Glaskapillare wurde $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ eine Minute lang auf 200 °C erhitzt und das entstandene braune Öl nach Abkühlen in CH_2Cl_2 gelöst.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$ $-73,5$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 7$ Hz, 3F, CF_3) (Lit. 73,1; CDCl_3)^[31]
 $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ $-120,0$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-153,1$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-160,3$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

rel. Molprozent: **$\text{C}_6\text{H}_5\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$** 49%, **$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$** 51%

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$ 7,46 (m, 3H, $\text{H}^{2,6}$ u. H^4), 7,29 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$) (Lit. 7,10 bis 7,70; CDCl_3)^[31]

Das 1:1-Verhältnis von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$ zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ wurde durch Zugabe von 1,3,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_3$ (1 μL) durch $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -Vergleich der Integralverhältnisse abgesichert.

4.5 Zu Umsetzungen von Ar_nIF_2 mit Organosilan- und Phosphoranverbindungen

4.5.1 Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,119 g, 0,357 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,3 mL) wurde eine $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ (50 μL , 0,379 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,4 mL) bei -80°C getropft. Dabei bildete sich eine orange-rote Lösung, die NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , -80°C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ $-121,0$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-153,2$ (m, 1F, *p*- C_6F_5), $-160,4$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ $-158,8$ (dez, $^3J(\text{F},\text{H}) = 7$ Hz, 1F)

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ $-122,8$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-145,5$ (m, 1F, *p*- C_6F_5), $-157,1$ (m, 2F, *m*- C_6F_5), $-159,6$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 97$ Hz, 2F, IF_2)

Molares Verhältnis C_6F_5 -haltiger Produkte:^{a)}

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ 23%, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ 77%

Molares Verhältnis C_6F_5 -haltiger Produkte zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$:^{a)}

C_6F_5 -Verbindungen 100%, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 47%

^{a)} Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100% gesetzt.

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24°C) δ/ppm

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ $0,17$ (d, $^3J(\text{F},\text{H}) = 8$ Hz)

4.5.2 Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,098 g, 0,295 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,17 mL) wurde eine $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ (45 μL , 0,319 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,5 mL) bei 0°C gegeben. Die rosafarbene Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 0 °C) δ/ppm

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ $-122,2$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-143,6$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-156,9$ (m, 2F, *m*- C_6F_5), $-158,8$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 11$ Hz, 2F, IF_2)

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ $-120,1$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-153,1$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-160,2$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ $-158,0$ (dez, $^3J(\text{F}, \text{H}) = 7$ Hz, 1F)

Molares Verhältnis C_6F_5 -haltiger Produkte:^{a)}

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ 49%, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ 51%

Molares Verhältnis C_6F_5 -haltiger Produkte zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$:^{a)}

C_6F_5 -Verbindungen 100%, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 95%

^{a)} Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100% gesetzt.

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 0 °C, TMS) δ/ppm

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 0,21 (d, $^3J(\text{F}, \text{H}) = 8$ Hz)

4.5.3 Darstellung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,048 g, 0,144 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,3 mL) wurde eine $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ (40 μL , 0,288 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,3 mL) bei -60 °C getropft. Nach 2 h wurde das Lösemittel im Vakuum (0,05 hPa, -40 °C, 60 min) entfernt. Es resultierte ein weißer Feststoff, der mit *n*-Pentan (4 mL) gewaschen und im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 10 min) getrocknet wurde. Einkristalle von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$ wurden aus CH_2Cl_2 bei 20 °C gezüchtet.

Ausbeute: 94% (0,069 g, 0,135 mmol)

Smp.: 118 °C (DSC: T_{Onset} , endotherm)

Zers.: 170 °C (DSC: T_{Onset} , exotherm)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$ $-69,3$ (d, $^1J(\text{F}, \text{P}) = 715$ Hz, PF_6), $-120,4$ (m, 2F, *o*- C_6F_5), $-139,9$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), $-154,7$ (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$ 8,13 (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), 7,79 (m, 1H, H^4), 7,59 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]^*$ 146,6 (s, $\text{C}^{2,6}$, C_6F_5), 145,2 (s, C^4 , C_6F_5), 137,6 (s, $\text{C}^{3,5}$, C_6F_5), 83,1 (s, C^1)

* Die Signale der C_6H_5 -Gruppe konnten aufgrund der geringen Konzentration der Lösung bei ^{19}F -Breitbandentkopplung nicht detektiert werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, CH_2Cl_2 , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]^*$ 135,4 (s, $\text{C}^{3,5}$, C_6H_5), 134,5 (s, C^4 , C_6H_5), 133,3 (s, $\text{C}^{2,6}$, C_6H_5), 110,9 (s, C^1 , C_6H_5)

* Die Signale der C_6F_5 -Gruppe konnten aufgrund der geringen Konzentration der Lösung bei ^1H -Breitbandentkopplung nicht detektiert werden.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C,) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$ -70,7 (d, $^1J(\text{F},\text{P}) = 707 \text{ Hz}$, PF_6), -121,2 (m, 2F, *o*- C_6F_5), -142,3 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6 \text{ Hz}$, 1F, *p*- C_6F_5), -155,6 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$ 8,15 (m, 2H, $\text{H}^{2,6}$), 7,75 (m, 1H, H^4), 7,55 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 83 [82], 130 [31], 186 [33], 208 [22], 238 [9], 260 [89], 280 [7], 303 [4], 353 [15], 371 [9], 384 [27], 441 [27], 470 [5], 494 [52], 586 [32], 605 [12], 617 [6], 651 [28], 719 [6], 741 [38], 803 [3], 984 [16], 1010 [100], 1048 [5], 1097 [4], 1169 [6], 1301 [4], 1410 [5], 1448 [3], 1470 [4], 1564 [15], 1583 [10], 1638 [11], 3021 [4], 3082 [38], 3131 [13] cm^{-1} .

4.5.4 Versuch der Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,127 g, 0,382 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,3 mL) wurde eine $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (73 μL , 0,383 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,3 mL) bei -60 °C getropft. Die Probe wurde nach 5 h schrittweise auf -40 °C, nach 22 h auf 0 °C und nach 23 h auf 20 °C erwärmt. Selbst nach weiteren 19 h bei 20 °C wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch noch keine Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$

mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ beobachtet. Es wurde CH_3CN (50 μL , 1,053 mmol) zugegeben, und die farblose Lösung nach 4 d NMR-spektroskopisch untersucht. ^{19}F -NMR-spektroskopisch hatte keine Reaktion stattgefunden.

4.5.5 Darstellung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8$ mm) wurde zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,312 g, 0,920 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (3 mL) bei 20 °C unter Rühren eine $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$ (213 μL , 1,875 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (1 mL) getropft. Nach zwei Minuten setzte eine leicht exotherme Reaktion unter Bildung von Gasbläschen ein und parallel dazu fiel Feststoff aus. Nach 75 Minuten bildete sich eine hellgelbe Lösung. Das Lösemittel wurde im Vakuum (0,05 hPa, -40 °C) entfernt. Zurück blieb ein Feststoff, der im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C) getrocknet, mit CH_3CN (3 mL) und CH_2Cl_2 (3 mL) gewaschen und schließlich im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 2 h) nochmals getrocknet wurde.

Ausbeute: 87% (0,355 g, 0,401 mmol)*

Smp.: 232 °C (DSC: T_{Onset} , endotherm)

Die Löslichkeit des weißen Feststoffs in CH_3CN wurde bei 24 °C mit Benzotrifluorid als Integrationsstandard ^{19}F -NMR-spektroskopisch zu 13,6 g/L bestimmt. Die Verbindung $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ ist in CH_2Cl_2 unlöslich.

*Ausbeute bezogen auf die Gleichung: $2 \text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3 \rightarrow [\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6] + \text{SiF}_4$

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ -122,8 (m, 4F, *o*- C_6F_5), -145,7 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 5$ Hz, 2F, *p*- C_6F_5), -157,1 (m, 4F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ 8,00 (m, 4H, $\text{H}^{2,6}$), 7,65 (t, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^{3,5}) = 8$ Hz, 2H, H^4), 7,47 (m, 4H, $\text{H}^{3,5}$)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, H_2O , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ -122,6 (m, 4F, *o*- C_6F_5), -128,8 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz, $^1J(\text{F}, ^{29}\text{Si}) = 108$ Hz, 6F, SiF_6), -143,3 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, 1F, *p*- C_6F_5), -156,2 (m, 2F, *m*- C_6F_5)

^1H -NMR (300,13 MHz, H_2O , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ 8,11 (m, 4H, $\text{H}^{2,6}$), 7,60 (t, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^{3,5}) = 8 \text{ Hz}$, 2H, H^4), 7,42 (m, 4H, $\text{H}^{3,5}$)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, H_2O , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ 146,0 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^{2,6}) = 251 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$, C_6F_5), 145,1 (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 260 \text{ Hz}$, C^4 , C_6F_5), 137,4 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5}) = 256 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$, C_6F_5), 135,6 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{H}^{3,5}) = 167 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$, C_6H_5), 133,4 (dt, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 165 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^4, \text{H}^{3,5}) = 7 \text{ Hz}$, C^4 , C_6H_5), 132,5 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{H}^{2,6}) = 169 \text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$, C_6H_5), 116,0 (t, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^{2,6}) = 12 \text{ Hz}$, C^1 , C_6H_5), 88,0 (td, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 26 \text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 4 \text{ Hz}$, C^1 , C_6F_5)

^{29}Si -NMR (59,63 MHz, H_2O , 24 °C) δ/ppm

$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ 189,0 (sep, $^1J(\text{Si}, \text{F}) = 108 \text{ Hz}$)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 84 [100], 133 [19], 184 [27], 200 [25], 260 [75], 281 [10], 354 [19], 374 [15], 385 [23], 442 [24], 494 [44], 586 [34], 608 [14], 654 [43], 805 [3], 992 [35], 1012 [70], 1051 [3], 1093 [5], 1150 [4], 1165 [6], 1184 [4], 1300 [5], 1380 [7], 1408 [2], 1445 [3], 1475 [3], 1568 [10], 1582 [14], 1638 [12], 3000 [4], 3016 [4], 3070 [38], 3138 [9] cm^{-1} .

4.5.6 Darstellung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$

Zu einer $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (0,062 g, 0,183 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,3 mL) wurde eine $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ (37 μL , 0,183 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,3 mL) bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ getropft. Nach 10 Minuten resultierte eine Suspension. Nach 4 h wurde die Suspension auf $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und diese Temperatur 30 Minuten lang konstant gehalten. Die Mutterlauge wurde separiert und der weiße Feststoff im Vakuum (0,05 hPa, $-50 \text{ }^\circ\text{C}$, 15 min) getrocknet, mit CH_3CN (1,6 mL) und CH_2Cl_2 (1,8 mL) gewaschen und erneut im Vakuum (0,05 hPa, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min) getrocknet. Einkristalle von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ wurden aus CH_3CN bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ gezüchtet.

Ausbeute: 56% (0,054 g, 0,051 mmol)*

Smp.: $235 \text{ }^\circ\text{C}$ (DSC: T_{Onset} , endotherm)

Die Löslichkeit von $[(C_6F_5)_2I]_2[SiF_6]$ in CH_3CN wurde bei 24 °C mit Benzotrifluorid als Integrationsstandard ^{19}F -NMR-spektroskopisch zu 7,9 g/L bestimmt.

*Ausbeute bezogen auf die Gleichung: $2 C_6F_5IF_2 + 2 C_6F_5SiF_3 \rightarrow [(C_6F_5)_2I]_2[SiF_6] + SiF_4$

^{19}F -NMR (282,40 MHz, CH_3CN , 24 °C) δ/ppm

$[(C_6F_5)_2I]_2[SiF_6]$ -121,9 (m, 8F, *o*- C_6F_5), -144,4 (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 4$ Hz, 4F, *p*- C_6F_5), -156,7 (m, 8F, *m*- C_6F_5)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, H_2O , 24 °C) δ/ppm

$[(C_6F_5)_2I]_2[SiF_6]$ -121,9 (m, 8F, *o*- C_6F_5), -129,2 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz, $^1J(F, ^{29}Si) = 108$ Hz, 6F, SiF_6), -141,6 (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 6$ Hz, 4F, *p*- C_6F_5), -155,5 (m, 8F, *m*- C_6F_5)

$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (75,47 MHz, H_2O , 24 °C) δ/ppm

$[(C_6F_5)_2I]_2[SiF_6]$ 146,1 (s, $C^{2,6}$), 145,8 (s, C^4), 137,6 (s, $C^{3,5}$), 89,8 (s, C^1)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 84 [66], 126 [25], 151 [11], 202 [72], 211 [54], 233 [9], 281 [17], 354 [34], 386 [47], 442 [38], 495 [100], 587 [61], 623 [11], 732 [36], 808 [4], 1095 [6], 1157 [4], 1281 [5], 1378 [11], 1419 [6], 1516 [5], 1638 [21] cm^{-1} .

4.5.7 Versuch der Umsetzung von 4- $FC_6H_4IF_2$ mit $C_6F_5Si(CH_3)_3$

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8$ mm) wurde zu einer 4- $FC_6H_4IF_2$ (0,101 g, 0,388 mmol)/ CH_2Cl_2 (0,8 mL) bei 20 °C unter Rühren eine $C_6F_5Si(CH_3)_3$ (75 μL , 0,390 mmol)/ CH_2Cl_2 -Lösung (0,4 mL) getropft. Nach 1 d zeigte die farblose Lösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch keine Reaktion von 4- $FC_6H_4IF_2$ mit $C_6F_5Si(CH_3)_3$. Die Lösung wurde mit CH_3CN (60 μL , 1,149 mmol) versetzt und nach insgesamt 6 d ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Arylgruppenübertragung war nicht erfolgt.

4.5.8 Darstellung von [4-FC₆H₄(C₆F₅)I]₂[SiF₆]

In einer FEP-Falle ($\varnothing_i = 8$ mm) wurde bei 20 °C zu einer 4-FC₆H₄IF₂ (0,114 g, 0,438 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (0,8 mL) unter Rühren eine C₆F₅SiF₃ (67 µL, 0,436 mmol)/CH₂Cl₂-Lösung (0,4 mL) getropft. Dabei wurde eine exotherme Reaktion unter Bildung von Gasbläschen beobachtet. Parallel dazu fiel ein weißer voluminöser Feststoff aus. Die Mutterlauge wurde separiert und der Feststoff wurde mit *n*-Hexan (11 mL) und CH₂Cl₂ (6 mL) gewaschen. Die weiße Substanz wurde im Vakuum (0,05 hPa, 20 °C, 2 h) getrocknet.

Ausbeute: 80% (0,16 g, 0,174 mmol)*

Smp.: 235 °C (DSC: T_{Onset}, endotherm)

Die Löslichkeit in CH₃CN wurde bei 24 °C mit Benzotrifluorid als Integrationsstandard ¹⁹F-NMR-spektroskopisch zu 2,7 g/L bestimmt.

*Ausbeute bezogen auf die Gleichung: 2 4-FC₆H₄IF₂ + 2 C₆F₅SiF₃ → [4-FC₆H₄(C₆F₅)I]₂[SiF₆] + SiF₄

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆F₅)I]₂[SiF₆] -105,4 (m, 2F, 4-FC₆H₄), -123,2 (m, 4F, *o*-C₆F₅), -145,8 (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 5 Hz, 2F, *p*-C₆F₅), -157,1 (m, 4F, *m*-C₆F₅)

¹H-NMR (300,13 MHz, CH₃CN, 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆F₅)I]₂[SiF₆] 8,07 (m, 4H, H^{2,6}), 7,24 (m, 4H, H^{3,5})

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, H₂O, 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆F₅)I]₂[SiF₆] -103,7 (m, 2F, 4-FC₆H₄), -122,7 (m, 4F, *o*-C₆F₅), -129,0 (s, Δ_{v1/2} = 4 Hz, ¹J(F,²⁹Si) = 108 Hz, 6F, SiF₆), -143,1 (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 21 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 6 Hz, 2F, *p*-C₆F₅), -156,1 (m, 4F, *m*-C₆F₅)

¹H-NMR (300,13 MHz, H₂O, 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆F₅)I]₂[SiF₆] 8,22 (m, 4H, H^{2,6}), 7,24 (m, 4H, H^{3,5})

¹³C{¹⁹F}-NMR (75,47 MHz, H₂O, 24 °C) δ/ppm

[4-FC₆H₄(C₆F₅)I]₂[SiF₆] 165,2 (dm, ¹J(C⁴,F⁴) = 255 Hz, C⁴, 4-FC₆H₄), 146,0 (dm, ¹J(C^{2,6},F^{2,6}) = 251 Hz, C^{2,6}, C₆F₅), 145,3 (dm, ¹J(C⁴,F⁴) = 260 Hz, C⁴, C₆F₅), 138,7 (dm, ¹J(C^{2,6},H^{2,6}) = 172 Hz, C^{2,6}, 4-FC₆H₄),

137,5 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5}) = 256 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$, C_6F_5), 120,0 (ddd, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{H}^{3,5}) = 170 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 23 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{H}^{2,6}) = 4 \text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$, 4- FC_6H_4), 109,1 (td, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^{2,6}) = 12 \text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3 \text{ Hz}$, C^1 , 4- FC_6H_4), 88,3 (td, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 26 \text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 4 \text{ Hz}$, C^1 , C_6F_5)

^{29}Si -NMR (59,63 MHz, H_2O , 24 °C) δ/ppm

[4- $\text{FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ 189,0 (sep, $^1J(\text{Si}, \text{F}) = 108 \text{ Hz}$)

Ra (20 °C): $\bar{\nu}$ 84 [100], 138 [18], 146 [19], 197 [38], 210 [10], 229 [21], 238 [89], 279 [8], 290 [9], 324 [9], 352 [18], 382 [47], 442 [25], 493 [51], 578 [19], 586 [32], 624 [30], 732 [34], 751 [6], 806 [50], 828 [8], 1001 [6], 1046 [14], 1164 [13], 1229 [16], 1284 [7], 1295 [7], 1378 [8], 1574 [11], 1593 [15], 1638 [10], 3082 [37], 3155 [5] cm^{-1} .

V. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden drei Themenfelder in der Fluoraryl iod(III)chemie bearbeitet: a) Fluoraryl iod(III)cyanide,

b) Fluoraryl iod(III)-N-Basenaddukte und

c) Fluoraryl iodoniumverbindungen.

Die Charakterisierung der dabei erhaltenen neuen Produkte erfolgte durch Multikernmagnetische Resonanz- (^{19}F , ^1H , ^{13}C , ^{11}B u. ^{29}Si) und durch Raman-Spektroskopie sowie durch DSC-Messungen und Röntgen-kristallographische Untersuchungen von Einkristallen der Verbindungen $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$, 3-/4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$, 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3] \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$, $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$.

Die intrinsisch instabilen Fluoraryl iod(III)dicyanide $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ ($x = 2, 3, 4$) wurden durch die Reaktionen der entsprechenden Fluorarylioddifluoride mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ im Lösemittel CH_2Cl_2 bei 20°C dargestellt und in guten Ausbeuten und Reinheiten isoliert.

Synthesewege zu Monofluorarylioddicyaniden, ausgehend von alternativen Startmaterialien, wurden durch die Reaktionen von 3- und 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2$ oder 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)_2$ oder 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IO}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ in CH_2Cl_2 bei 20°C aufgezeigt.

Die Reaktion von 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ mit BF_3 führte zu der Iodoniumverbindung $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3]$ mit dem $[\text{BF}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3]^-$ -Anion. Die Synthese von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ in einer 1:1-Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ in CCl_3F bei -10°C konnte gegenüber der Diplomarbeit (Ausbeute: 32%) optimiert werden (Ausbeute jetzt: 60%). Während zur Vermeidung der Disubstitution bei der Synthese von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ Temperaturen $\leq -10^\circ\text{C}$ nötig sind, konnte 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$ bei äquimolaren Umsetzungen von 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ noch bei 20°C in CH_2Cl_2 in guter Reinheit erhalten werden.

Die Reaktivität von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ mit ausgewählten Fluoridakzeptoren EF_n (BF_3 , AsF_5) und mit Organylgruppen-haltigen Lewis-Säuren $\text{R}_x\text{EX}_{n-x}$ ($\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$) wurde untersucht. Aus diesen Reaktivitätsuntersuchungen konnten neben der Molekülverbindung $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}$ die Iodoniumsalze $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{AsF}_6]$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ und $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ erhalten und isoliert werden. Die Verbindung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ stellt die Iodoniumverbindung mit den kürzesten intermolekularen I--F-Kontakten dar (der kürzeste Kation-Anion-Kontakt beträgt

2,561(5) Å). Die Reaktivität von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$ gegenüber Arylgruppen-enthaltenden Lewis-Säuren wird durch die Acidität der Lewis-Säure, die näherungsweise mit der Fluoridaffinität beschrieben werden kann, durch die Abgangsgruppe im anionischen Intermediat und durch die Nukleophilie der zu übertragenden Organylgruppe bestimmt.

Die thermischen Stabilitäten der Fluoraryl iod(III)dicyanide und Fluoraryl iod(III)cyanidfluoride wurden sowohl im festen Zustand als auch in Lösung bestimmt.

N-Basenaddukte von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$, $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ($x = 2, 3, 4$) und $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ mit Phenanthrolin, 2,2'-Bipyridin und Chinolin konnten isoliert und mit den eingangs erwähnten Untersuchungsmethoden charakterisiert werden. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften wurden mit den entsprechenden nicht koordinierten Fluorarylioddifluoriden verglichen.

Die Molekülstrukturen der N-Basenaddukte mit zweizähligen Liganden zeigen, dass erstens das Iod(III)atom fünffach annähernd planar koordiniert ist und zweitens, dass im Gegensatz zu den unkoordinierten Fluorarylioddifluoriden keine intermolekularen Wechselwirkungen der F-I-F- und NC-I-CN-Triaden mit benachbarten Iod(III)atomen mehr beobachtet werden. Die thermischen Stabilitäten der isolierten Addukte in Form weißer Feststoffe zeigen eindeutige Muster. Die N-Basenaddukte der Fluorarylioddifluoride weisen im Vergleich zu den entsprechenden unkoordinierten Fluorarylioddifluoriden höhere Schmelzpunkte auf und zersetzen sich bei niedrigeren Temperaturen als die unkoordinierten Iod(III)verbindungen. Gasphasenberechnungen (RHF/LANL2DZ)^[85] der Adduktbildungsenergien von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ mit N-Basen zeigen folgenden Verlauf: Phenanthrolin > 2,2'-Bipyridin > 2 Pyridin > 2 CH_3CN > Picolin > Pyridin > Lutidin-(2,6) > CH_3CN .

Signifikante Veränderungen der NMR-spektroskopischen Verschiebungswerte, insbesondere im ^{19}F -Modus, lassen sich mit den Partialladungen in der Umgebung des Iod(III)atoms erklären. Durch Koordination werden sowohl die Partialladungen der Fluorarylgruppe, als auch der am Iodatombundenen Fluoratome negativer.

Die Substitution von X in $\text{ArAr}'\text{I}(\text{III})\text{X}$ -Verbindungen ($\text{Ar}/\text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5/\text{C}_6\text{F}_5$, $\text{X} = \text{F}$, $[\text{BF}_4]$; $\text{C}_6\text{F}_5/\text{C}_6\text{H}_5$, 3- FC_6H_4 /4- FC_6H_4 , 4- $\text{FC}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = [\text{BF}_4]$) mit Lewis-Säuren ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$) oder durch Anionenmetathese ($\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$) führte zu neuen Iod(III)-Verbindungen. Während beispielsweise die intrinsisch instabile Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$ in Form eines Feststoffs erhalten werden konnte, wurden im Rahmen der Forschungskooperation mit der Firma Merck KGaA die in der Literatur unbekannten Iodoniumbis(trifluormethyl)amide als farblose Öle dargestellt. Letztere Salze ließen sich aus

basischer CH_3CN -Lösung jedoch nicht ohne das Zersetzungsprodukt $\text{ArAr}'\text{IF}$ als Feststoffe isolieren. In Gegenwart der Base CH_3CN konnten sie NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Stabilität dieser Salze mit elektrophilem Kation und kinetisch labilem Anion (F^- -Donor!) nimmt beim Übergang von stark elektrophilen zu weniger elektrophilen Di(aryl)-iodoniumbis(trifluormethyl)amiden zu. Die im Vergleich zu CH_3CN viel stärker koordinierende zweizählige N-Base Phenanthrolin stabilisiert $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ als Feststoff, da keine freien Koordinationsstellen an Iod(III) mehr für Wechselwirkungen mit dem Anion zur Verfügung stehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden somit folgende literaturunbekannte Verbindungen dargestellt: 2- u. 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$; $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{CN})\text{I}][\text{BF}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3]$; 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$; 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$; $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{I}][\text{AsF}_6]$; $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$; $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{Cl}$; $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$; 2-, 3- u. 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$; $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$; $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$; $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2\cdot 2 \text{ C}_9\text{H}_7\text{N}$; $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICN}$; $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{INCS}$ o. $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ISCN}$; $[\text{ArAr}'\text{I}][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ mit $\text{Ar}/\text{Ar}' = \text{3-FC}_6\text{H}_4/4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-FC}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{F}_5/\text{C}_6\text{F}_5$; $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$, $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$.

Hiervon konnten bis auf die Iodoniumamide 19 Verbindungen in Form von Feststoffen isoliert werden. Zusätzlich wurden die Synthesen von vier Substanzen ($\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})\text{F}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$, $[\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})][\text{BF}_4]$, 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$), die im Rahmen der Diplomarbeit^[52] vorläufig beschrieben worden waren, optimiert. Für zwei in der Literatur bekannte Verbindungen ($[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]$ ^[114], $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$ ^[34]) wurden alternative Darstellungswege aufgezeigt.

VI. *Literaturverzeichnis*

- [1] M. Schmeißer, E. Scharf, *Angew. Chem.* **1960**, 324, 72.
- [2] G. Gore, *Proc. Roy. Soc.* **1871**, 70-72.
- [3] O. Ruff, R. Keim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, 193, 176-186.
- [4] M. Schmeißer, P. Sartori, D. Naumann, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 590-593.
- [5] K. Schrinner, *Untersuchungen zur Reaktivität elektrophiler Zentren in Pentafluorphenylelementverbindungen gegenüber dem härtesten Nukleophil, dem Fluoridion*, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg, **1997**.
- [6] D. Naumann, A. Meurer, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 70, 83-84.
- [7] D. Naumann, E. Renk, E. Lehmann, *J. Fluorine Chem.* **1977**, 103, 590-593.
- [8] S. Hoyer, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1512-1514.
- [9] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1985**.
- [10] M. Schmeißer, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori, E. Scharf, *Chem. Ber.* **1968**, 4214-4220.
- [11] H.-J. Frohn, K. Schrinner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1847-1849.
- [12] A. Varvoglis, *The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine, Vol. 1*, Weinheim, **1992**.
- [13] C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo, W. Lau, A. Alegria, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7753-7759.
- [14] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272-295.
- [15] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434-1445.
- [16] J. I. Musher, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 68-83.
- [17] K. Akiba, *Chemistry of Hypervalent Compounds*, New York, **1999**.
- [18] C. Willgerodt, *J. Prakt. Chem.* **1886**, 33, 154-160.
- [19] C. Hartmann, V. Meyer, *Chem. Ber.* **1894**, 27, 426-432.
- [20] T. Umemoto, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1757-1777.
- [21] T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3656-3665.
- [22] J. V. Crivello, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, 62, 1-48.
- [23] W. H. Okamura, M. L. Curtin, *Synlett* **1990**, 1, 1-9.
- [24] O. Prakash, *Aldrichim. Acta* **1995**, 28, 63-71.

- [25] F. M. Beringer, M. Drexler, E. M. Gindler, C. C. Lumpkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2705-2708.
- [26] F. M. Beringer, A. Brierley, M. Drexler, E. M. Gindler, C. C. Lumpkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2708-2712.
- [27] H. J. Lucas, E. R. Kennedy, *Organic Synthesis Coll., Vol. III*, New York, **1955**.
- [28] M. Ochiai, K. Sumi, Y. Takaoka, Y. Kunishima, Y. Nagao, M. Shiro, E. Fujita, *Tetrahedron* **1988**, 44, 4095-4112.
- [29] P. J. Stang, B. L. Williamson, V. V. Zhdankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5870-5871.
- [30] B. L. Williamson, P. J. Stang, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2590-2597.
- [31] T. Umemoto, Y. Gotoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1987**, 60, 3307-3313.
- [32] K. Schank, C. Lick, *Synthesis* **1983**, 392-395.
- [33] M. Schmeißer, K. Dahmen, P. Sartori, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 307-311.
- [34] P. Barthen, *Bis(pentafluorophenyl)iodfluorid, Bis(pentafluorophenyl)iodoniumsalze und Tris(pentafluorophenyl)iod: Darstellung, Reaktivität und Struktur*, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg, **2002**.
- [35] F. Bailly, P. Barthen, W. Breuer, H.-J. Frohn, M. Giesen, J. Helber, G. Henkel, A. Priwitzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1406-1413.
- [36] V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseeva, L. M. Yagupol'ski, *Zh. Org. Khim.* **1970**, 6, 329-332.
- [37] H.-J. Frohn, *Beiträge zur Chemie des Iod(V)fluorids und des Brom(III)fluorids sowie der Pentafluorophenylverbindungen des BrF₃, BrF₅, IF₃ und IF₅*, Habilitation, Universität - Gesamthochschule - Duisburg, **1986**.
- [38] H.-J. Frohn, J. Helber, *J. Fluorine Chem.* **1980**, 16, 568.
- [39] I. I. Maletina, V. V. Orda, N. N. Aleinikov, L. M. Yagupol'ski, *Zh. Org. Khim.* **1976**, 12, 1371-1372.
- [40] H.-J. Frohn, N. LeBlond, K. Lutar, B. Žemva, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 391-393.
- [41] H.-J. Frohn, A. Wenda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 764-770.
- [42] H.-J. Frohn, R. NIELINGER, *J. Fluorine Chem.* **1996**, 77, 143-146.
- [43] J. A. Berry, G. Oates, J. M. Winfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 509-511.
- [44] F. Bailly, *Perfluoroganoiod(III)-Verbindungen: Pentafluorophenylioddifluorid, Perfluoralkyl(pentafluorophenyl)iodonium- und*

- Perfluoralkenyl(pentafluorphenyl)iodoniumtetrafluoroborat*, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, **2001**.
- [45] V. V. Badim, G. G. Furin, G. G. Yakobson, *Zh. Org. Khim.* **1980**, *16*, 1498.
- [46] H.-J. Frohn, F. B. Bailly, D. Welting, V. V. Bardin, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 301-307.
- [47] R. Weiß, J. Seubert, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 900-901.
- [48] H. Butler, D. Naumann, W. Tyrre, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 739-758.
- [49] F. Bailly, P. Barthen, H.-J. Frohn, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2419-2427.
- [50] A. Abo-Amer, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, P. Fritzen, H.-J. Frohn, C. Steinberg, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1771-1778.
- [51] I. I. Maletina, A. A. Mironova, V. V. Orda, L. M. Yagupol'ski, *Synthesis* **1983**, *6*, 456-457.
- [52] M. E. Hirschberg, *Studie zur Fluor-Cyan-Substitution an C₆F₅IF₂: Markiert C₆F₅I(CN)F den Übergang zwischen λ^3 -Iodanen-10 und λ^2 -Iodanen-8 ?*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, **2005**.
- [53] D. Bykowski, R. McDonald, R. J. Hinkle, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2798-2804.
- [54] V. V. Zhdankin, C. J. Kuehl, J. T. Bolz, M. S. Formanek, A. J. Simonsen, *Tetrahedron. Lett.* **1994**, *35*, 7323-7326.
- [55] V. V. Zhdankin, M. C. Scheuller, P. J. Stang, *Tetrahedron. Lett.* **1993**, *34*, 6853-6856.
- [56] P. J. Stang, C. M. Crittel, B. L. Williamson, V. V. Zhdankin, U.S. Patent 5286901, **1994**.
- [57] V. V. Zhdankin, C. M. Crittell, P. J. Stang, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4821-4824.
- [58] P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *J. Am. Chem.Soc.* **1991**, *113*, 4571-4576.
- [59] P. J. Stang, V. V. Zhdankin, R. Tykwinski, *Tetrahedron. Lett.* **1992**, *33*, 1419-1422.
- [60] P. J. Stang, R. Tykwinski, V. V. Zhdankin, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 815-818.
- [61] R. J. H. Clark, L. J. Foley, S. D. Price, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10675-10682.
- [62] V. V. Zhdankin, C. J. Kuehl, A. M. Arif, P. J. Stang, *Mendeleev Comm.* **1996**, *2*, 50-51.
- [63] V. V. Zhdankin, C. J. Kuehl, A. P. Krasutsky, J. T. Bolz, B. Mismash, J. K. Woodward, A. J. Simonsen, *Tetrahedron. Lett.* **1995**, *36*, 7975-7978.
- [64] V. V. Zhdankin, R. Tykwinski, B. L. Williamson, P. J. Stang, *Tetrahedron. Lett.* **1991**, *32*, 733-734.

- [65] W. Tyrra, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *45*, 401-416.
- [66] T. Dohi, K. Morimoto, N. Takenaga, A. Goto, A. Maruyama, Y. Kimono, H. Tohma, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 109-116.
- [67] H.-J. Frohn, M. E. Hirschberg, A. Wenda, V. V. Bardin, *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 459-473.
- [68] H.-J. Frohn, M. E. Hirschberg, R. Boese, D. Bläser, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2539-2550.
- [69] E. Lehmann, D. Naumann, M. Schmeisser, *J. Fluorine Chem.* **1976**, *7*, 33-42.
- [70] T. Suefuji, M. Shiro, K. Yamaguchi, M. Ochiai, *Heterocycles* **2006**, *67*, 391-397.
- [71] M. Ochiai, T. Suefuji, K. Miyamotoa, M. Shiro, *Chem. Commun.* **2003**, 1438-1439.
- [72] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **1999**.
- [73] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th. ed., C.R.C. Press, Cleveland, **1977-1978**.
- [74] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2003**.
- [75] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Chemie-Basiswissen II*, 6. ed., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2008**.
- [76] K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **1962**, *2*, 369-382.
- [77] F. M. Beringer, J. W. D. Jr., M. Winicov, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2948-2952.
- [78] K. M. Kadish, J. E. Anderson, *Pure & Appl. Chem.* **1987**, *59*, 703-714.
- [79] V. Gutmann, R. Schmid, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *12*, 263-293.
- [80] S.J.Goede, F. J. J. d. Kanter, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6104-6107.
- [81] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**.
- [82] F. Feigl, L. Hainberger, *Analyst (London)* **1955**, *80*, 807-811.
- [83] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677-685.
- [84] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [85] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J.A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa,

- M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02 ed., Gaussian Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [86] K. Züchner, T. J. Richardson, O. Glemser, N. Bartlett, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 944-945.
- [87] T. J. Richardson, F. L. Tanzella, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4937-4943.
- [88] T. J. Richardson, F. L. Tanzella, N. Bartlett, *Advances in Chemistry Series* **1988**, *217*, 169-176.
- [89] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151-153.
- [90] E. L. Muetterties, W. Mahler, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 119-121.
- [91] H.-J. Frohn, M. E. Hirschberg, U. Westphal, U. Flörke, R. Boese, D. Bläser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, akzeptiert.
- [92] A. Abo-Amer, *An Innovative Method to Generate Iodine(V and III)-Fluorine Bonds and Contributions to the Reactivity of Fluoroorganoiodine(III) Fluorides and Related Compounds*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2005**.
- [93] D. Naumann, G. Rüther, *J. Fluorine Chem.* **1980**, *15*, 213-222.
- [94] D. Naumann, E. Renk, E. Lehmann, *J. Fluorine Chem.* **1977**, *10*, 395-403.
- [95] L. N. Pushkina, A. P. Stepanov, V. S. Zhukov, A. D. Naumov, *Org. Magn. Reson.* **1972**, *4*, 607-623.
- [96] R. J. Neil, M. E. Peach, *J. Fluorine Chem.* **1971/72**, *1*, 257-267.
- [97] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1982**.
- [98] A. Turco, C. Pecile, *Nature* **1961**, *191*, 66-67.
- [99] C. Pecile, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 210-214.
- [100] J. F. Sullivan, H. L. Heusel, J. R. Durig, *J. Mol. Struct.* **1984**, *115*, 391-396.
- [101] J. R. Durig, J. F. Sullivan, H. L. Heusel, *J. Mol. Struct.* **1983**, *100*, 241-257.

- [102] T. Ando, J. H. Clark, D. G. Cork, M. Fujita, T. Kimura, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 681-685.
- [103] J. R. Durig, S. M. Craven, J. H. Mulligen, C. W. Hawley, J. Bragin, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 1281-1291.
- [104] J. R. Durig, J. F. Sullivan, A. W. Cox, Jr., B. J. Streusand, *Spectrochim. Acta* **1978**, 34A, 719-730.
- [105] J. R. Durig, J. F. Sullivan, A. W. Cox, Jr, J. B. Turner, *J. Mol. Struct.* **1978**, 44, 31-42.
- [106] B. Gassenheimer, R. H. Herber, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1120-1125.
- [107] V. Peruzzo, G. Tagliavini, R. E. Hester, *J. Organometal. Chem.* **1973**, 56, 185-192.
- [108] T. C. Devore, *J. Mol. Struct.* **1987**, 162, 287-304.
- [109] P. Sartori, N. Ignat'ev, S. Datsenko, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 75, 157-161.
- [110] EP1150940 B1, US 6,534,682, WO 2000/46180, Merck Patent GmbH.
- [111] F. F. Fawcett, W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4341-4346.
- [112] S. Schantz, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6296-6306.
- [113] B. Sandner, J. Tübke, S. Wartewig, S. Shashkov, *Solid State Ionics* **1996**, 83, 87-97.
- [114] E. J. C. Goldstein, D. M. Citron, Y. Warren, C. V. Merriam, K. Tyrrell, H. Fernandez, U. Radhakrishnan, P. J. Stang, G. Conrads, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **2004**, 2766-2770.
- [115] W. Tyrra, H. Butler, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1993**, 60, 79-83.
- [116] Y. T. Struchkov, T. L. Khotsyanova, *Izv. Akad. Nauk SSR, Otd. Khim. Nauk* **1960**, 821-831.
- [117] S. Berger, S. Braun, H. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Vol. 4*, Thieme Verlag, Stuttgart; New York, **1994**.
- [118] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. ed., Butterworth-Heinemann, Elsevier, **2003**.
- [119] *Unfallversicherung aktuell* **2001**, 1, 17-19.
- [120] L. Muriale, E. Lee, J. Genovese, S. Trend, *Ann. occup. Hyg.* **1996**, 40, 705-710.
- [121] P. A. McCusker, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5185-5188.
- [122] J. G. Sharefkin, H. Saltzman, *Org. Synth.* **1973**, coll. 5, 660-662.
- [123] A. McKillop, D. Kemp, *Tetrahedron* **1989**, 45, 3299-3306.
- [124] H. Saltzman, J. G. Sharefkin, *Org. Synth.* **1973**, coll. 5, 658-659.
- [125] V. V. Lyalin, G. P. Syrova, V. V. Orda, L. A. Alekseeva, L. M. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.* **1970**, 6, 1420.

- [126] J. D. White, G. Caravatti, T. B. Kline, E. Edstrom, K. C. Rice, A. Brossi, *Tetrahedron*, **39**, 2393-2397.
- [127] M. D. Hossain, T. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 142-144.
- [128] V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseeva, L. M. Yagupol'skii, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1970**, *6*, 317.
- [129] A. Whittingham, A. W. P. Jarvie, *J. Organometal. Chem.* **1968**, *13*, 125-129.
- [130] H.-J. Frohn, M. Giesen, A. Klose, A. Lewin, V. V. Bardin, *J. Organometal. Chem.* **1996**, *506*, 155-164.
- [131] M. T. Reetz, I. Chatziiosifidis, *Synthesis* **1982**, 330.
- [132] R. E. Hoffmann, *J. Magn. Res.* **2003**, *163*, 325-331.
- [133] J. D. Kennedy, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, **1987**.
- [134] S. Berger, U. Zeller, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2070-2083.
- [135] W. Liebscher, IUPAC, *Nomenklatur der anorganischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [136] G. Kruse, IUPAC, *Nomenklatur der organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [137] P. Netzsch, Version 4.2.1 ed., **2002**.
- [138] Bruker AXS APEX2 Version 2.0-2 ed. Bruker AXS SHELXTL Version 6.12 ed., Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2006**.
- [139] Bruker SMART Version 5.62 ed., SAINT Version 6.02 ed., SHELXTL Version 6.10 ed., SADABS Version 2.03 ed., Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2002**.

VII. Anhang

7.1 NMR-spektroskopische Vergleichsdaten

Tabelle 13: ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von Ar_fI , $\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ und $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CF}_3)_2$.

Verbindung	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm] J [Hz]	Lösemittel / T [°C]
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$	-93,0 ($^1J(\text{F}^2, ^{13}\text{C}^2) = 246$ Hz)	CDCl_3 / 24
	-93,4 ($^1J(\text{F}^2, ^{13}\text{C}^2) = 245$ Hz)	CH_3CN / 24
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$	-110,1 ($^1J(\text{F}^3, ^{13}\text{C}^3) = 252$ Hz)	CDCl_3 / 24
	-110,3 ($^1J(\text{F}^3, ^{13}\text{C}^3) = 250$ Hz)	CH_3CN / 24
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$	-114,0 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 9$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 5$ Hz, $^1J(\text{F}^4, ^{13}\text{C}^4) = 247$ Hz)	CDCl_3 / 24
	-114,2 (m, $^1J(\text{F}^4, ^{13}\text{C}^4) = 246$ Hz)	CH_3CN / 24
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	-120,2 (m, $^1J(\text{F}^{2,6}, ^{13}\text{C}^{2,6}) = 245$ Hz, 2F, <i>o</i> - FC_6H_4)	CH_2Cl_2 / 24
	-153,4 (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^1J(\text{F}^4, ^{13}\text{C}^4) = 254$ Hz, 1F, <i>p</i> - FC_6H_4)	
	-160,6 (m, $^1J(\text{F}^{3,5}, ^{13}\text{C}^{3,5}) = 254$ Hz, 2F, <i>m</i> - C_6F_5)	CH_3CN / 24
	-120,2 (m, $^1J(\text{F}^{2,6}, ^{13}\text{C}^{2,6}) = 242$ Hz, 2F, <i>o</i> - FC_6H_4)	
	-153,6 (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 19$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 2$ Hz, $^1J(\text{F}^4, ^{13}\text{C}^4) = 252$ Hz, 1F, <i>p</i> - FC_6H_4)	CH_3CN / 24
	-160,4 (m, $^1J(\text{F}^{3,5}, ^{13}\text{C}^{3,5}) = 250$ Hz, 2F, <i>m</i> - C_6F_5)	
$\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$	-36,3 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz, $^1J(\text{F}, ^{13}\text{C}) = 244$ Hz, $^3J(\text{F}, ^{13}\text{C}) = 10$ Hz)	CH_3CN / 24
$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CF}_3)_2$	-56,4 (s) -110,0	CCl_3F / k.A. [111]

Tabelle 14: ^1H -NMR-Verschiebungswerte von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($x = 2, 3, 4$) und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$.

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	Lösemittel / T [°C]
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ^{a)}	7,74 (m, H^5), 7,30 (m, H^6), 7,05 (m, H^3), 6,88 (m, H^4)	CDCl_3 / 24
	7,72 (m, H^5), 7,32 (m, H^6), 7,07 (m, H^3), 6,90 (m, H^4)	CH_3CN / 24
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ^{a)}	7,46 (m, H^6), 7,43 (m, H^2), 7,05 (m, H^5), 7,03 (m, H^4)	CDCl_3 / 24
	7,45 (m, $\text{H}^{2,6}$), 7,07 (m, $\text{H}^{4,5}$)	CH_3CN / 24
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ^{a)}	7,61 (m, $\text{H}^{2,6}$), 6,82 (m, $\text{H}^{3,5}$)	CDCl_3 / 24
	7,62 (m, $\text{H}^{2,6}$), 6,86 (m, $\text{H}^{3,5}$)	CH_3CN / 24

^{a)} Zuordnung wurde durch $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Korrelationstechniken abgesichert.

Tabelle 15: ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($x = 2, 3, 4$), $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ und $\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$.

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] J [Hz]	Lösemittel / T [°C]
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($^{13}\text{C}\{\text{H}\}$)	162,0 (d, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 246$ Hz, C^2) 139,7 (d, $^4J(\text{C}^5, \text{F}^2) = 1$ Hz, C^5) 130,3 (d, $^3J(\text{C}^6, \text{F}^2) = 7$ Hz, C^6) 126,1 (d, $^3J(\text{C}^4, \text{F}^2) = 4$ Hz, C^4) 116,0 (d, $^2J(\text{C}^3, \text{F}^2) = 24$ Hz, C^3) 81,6 (d, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^2) = 25$ Hz, C^1)	CDCl_3 / 24
	161,9 (d, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 243$ Hz, C^2) 139,9 (s, C^5) 130,9 (d, $^3J(\text{C}^6, \text{F}^2) = 8$ Hz, C^6) 126,6 (d, $^3J(\text{C}^4, \text{F}^2) = 3$ Hz, C^4) 116,1 (d, $^2J(\text{C}^3, \text{F}^2) = 24$ Hz, C^3) 81,2 (d, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^2) = 25$ Hz, C^1)	CH_3CN / 24
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($^{13}\text{C}\{\text{H}\}$)	162,7 (d, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 252$ Hz, C^3) 133,7 (d, $^4J(\text{C}^6, \text{F}^3) = 3$ Hz, C^6) 131,5 (d, $^3J(\text{C}^5, \text{F}^3) = 8$ Hz, C^5) 125,2 (d, $^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 24$ Hz, C^2) 115,3 (d, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 21$ Hz, C^4) 93,9 (d, $^3J(\text{C}^1, \text{F}^3) = 8$ Hz, C^1)	CDCl_3 / 24
	162,7 (d, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 250$ Hz, C^3) 134,0 (d, $^4J(\text{C}^6, \text{F}^3) = 3$ Hz, C^6) 132,2 (d, $^3J(\text{C}^5, \text{F}^3) = 8$ Hz, C^5) 125,0 (d, $^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 24$ Hz, C^2) 115,4 (d, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 21$ Hz, C^4) 93,8 (d, $^3J(\text{C}^1, \text{F}^3) = 8$ Hz, C^1)	CH_3CN / 24
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($^{13}\text{C}\{\text{H}\}$)	163,0 (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 247$ Hz, C^4) 139,2 (d, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 7$ Hz, $\text{C}^{2,6}$) 118,1 (d, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 22$ Hz, $\text{C}^{3,5}$) 87,3 (d, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3$ Hz, C^1)	CDCl_3 / 24
	163,5 (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 246$ Hz, C^4) 140,1 (d, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 8$ Hz, $\text{C}^{2,6}$) 118,7 (d, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 22$ Hz, $\text{C}^{3,5}$) 87,9 (d, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3$ Hz, C^1)	CH_3CN / 24
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	147,0 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^{2,6}) = 244$ Hz, $\text{C}^{2,6}$) 141,3 (ttt, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 254$ Hz, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^{3,5}) = 13$ Hz, $^3J(\text{C}^4, \text{F}^{2,6}) = 5$ Hz, C^4) 136,8 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5}) = 256$ Hz, $\text{C}^{3,5}$) 65,6 (td, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 28$ Hz, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 5$ Hz, C^1)	CH_2Cl_2 / 24
	147,4 (dm, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^{2,6}) = 242$ Hz, $\text{C}^{2,6}$) 141,6 (ttt, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 252$ Hz, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^{3,5}) = 14$ Hz, $^3J(\text{C}^4, \text{F}^{2,6}) = 5$ Hz, C^4) 137,3 (dm, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5}) = 255$ Hz, $\text{C}^{3,5}$) 66,9 (td, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 29$ Hz, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 4$ Hz, C^1)	CH_3CN / 24
$\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ ($^{13}\text{C}\{\text{F}\}$)	125,9 (s)	CH_3CN / 24

7.2 Molekülstrukturdaten

Tabelle 16 Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$, $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$, $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$ und $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$.

Verbindung	$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{CN})_2$	$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})_2$	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{CN})\text{F}$
Empirische Formel	$\text{C}_8\text{F}_5\text{IN}_2$	$\text{C}_8\text{H}_4\text{FIN}_2$	$\text{C}_8\text{H}_4\text{FIN}_2$	$\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_2\text{IN}$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$I2/a$	$Pna2_1$	$Pca2_1$
Gitterkonstanten	$a = 8,4397(5) \text{ \AA}$ $b = 10,7020(7) \text{ \AA}$ $c = 10,7570(7) \text{ \AA}$	$a = 15,4296(9) \text{ \AA}$ $b = 6,5256(4) \text{ \AA}, \beta = 102,657(2)^\circ$ $c = 17,6166(15) \text{ \AA}$	$a = 18,0229(8) \text{ \AA}$ $b = 5,9582(3) \text{ \AA}$ $c = 15,9172(7) \text{ \AA}$	$a = 12,4877(5) \text{ \AA}$ $b = 5,5054(2) \text{ \AA}$ $c = 22,7446(10) \text{ \AA}$
Messtemperatur	193(2) K	193(2) K	193(2) K	193(2) K
Z	4	8	8	8
Dichte (berechnet)	$2,365 \text{ g cm}^{-3}$	$2,103 \text{ g cm}^{-3}$	$2,130 \text{ g cm}^{-3}$	$2,268 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$3,342 \text{ mm}^{-1}$	$3,659 \text{ mm}^{-1}$	$3,705 \text{ mm}^{-1}$	$4,060 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	640	1024	1024	992
Kristallabmessungen / mm	$0,28 \times 0,12 \times 0,08$	$0,28 \times 0,21 \times 0,08$	$0,26 \times 0,14 \times 0,07$	$0,31 \times 0,26 \times 0,08$
Diffraktometer	Siemens SMART (3-Achsen-Goniometer) mit APEX II Flächenzähler			
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha (\lambda = 0,71073 \text{ \AA})$			
Scan-Bereich (Θ)	$2,68^\circ$ bis $29,04^\circ$	$2,71^\circ$ bis $28,20^\circ$	$2,26^\circ$ bis $29,93^\circ$	$1,79^\circ$ bis $33,19^\circ$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 14$	$-20 \leq h \leq 20, -8 \leq k \leq 8, -23 \leq l \leq 23$	$-25 \leq h \leq 24, -8 \leq k \leq 8, -19 \leq l \leq 22$	$0 \leq h \leq 19, 0 \leq k \leq 8, -34 \leq l \leq 34$
Gemessene Reflexe	15092	30433	40714	28124
Unabhängige Reflexe	$2558 [R_{\text{int}} = 0,0518]$	$2123 [R_{\text{int}} = 0,0378]$	$4710 [R_{\text{int}} = 0,0612]$	$5716 [R_{\text{int}} = 0,041]$
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch			
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F^2			
Reflexe / „restraints“ / Parameter	$2503 / 0 / 146$	$2029 / 0 / 110$	$4485 / 1 / 217$	$4937 / 1 / 200$
R mit $[I > 2 \text{ sigma}(I)]$	$R_1 = 0,0206, wR_2 = 0,0521$	$R_1 = 0,0197, wR_2 = 0,0537$	$R_1 = 0,1223, wR_2 = 0,2721$	$R_1 = 0,0620, wR_2 = 0,1573$
Restelektronendichte max./min.	$1,04 \text{ u. } -0,54 \text{ e \AA}^{-3}$	$1,25 \text{ u. } -0,57 \text{ e \AA}^{-3}$	$23,85 (0,72 \text{ \AA von II}) \text{ u. } -4,00 \text{ e \AA}^{-3}$	$6,86 (1,12 \text{ \AA von II}_1 \text{ u. } 2,21 \text{ e \AA}^{-3}$
verwendete Programme ^[138]	SMART, SAINT, SADABS, SHELXTL			

Tabelle 17 Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von $C_6F_5IF_2 \cdot C_{12}H_8N_2$, $C_6F_5IF_2 \cdot C_{10}H_8N_2$, $C_6F_5IF_2 \cdot C_9H_7N$ und $4-FC_6H_4I(CN)_2 \cdot C_{12}H_8N_2$.

Verbindung	$C_6F_5IF_2 \cdot C_{12}H_8N_2$	$C_6F_5IF_2 \cdot C_{10}H_8N_2$	$C_6F_5IF_2 \cdot C_9H_7N$	$4-FC_6H_4I(CN)_2 \cdot C_{12}H_8N_2$
Empirische Formel	$C_{18}H_8F_7IN_2$	$C_{16}H_8F_7IN_2$	$C_{15}H_7F_7IN$	$C_{20}H_{12}FIN_4$
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P-1$	$P-1$	$P-1$
Gitterkonstanten	$a = 22,0333(8) \text{ \AA}$ $b = 21,9268(8) \text{ \AA}$, $\beta = 108,588(1)^\circ$ $c = 29,1927(11) \text{ \AA}$	$a = 7,2338(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 109,159(1)^\circ$ $b = 9,0312(7) \text{ \AA}$, $\beta = 102,962(2)^\circ$ $c = 13,3352(10) \text{ \AA}$, $\gamma = 93,238(1)^\circ$	$a = 7,3199(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 83,097(3)^\circ$ $b = 14,236(2) \text{ \AA}$, $\beta = 77,322(3)^\circ$ $c = 14,743(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 89,980(3)^\circ$	$a = 7,5076(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 84,468(6)^\circ$ $b = 10,2585(18) \text{ \AA}$, $\beta = 82,378(6)^\circ$ $c = 11,836(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 80,908(6)^\circ$
Messtemperatur	120(2) K	120(2) K	120(2) K	193(2) K
Z	32	2	4	2
Dichte (berechnet)	$2,036 \text{ g cm}^{-3}$	$2,042 \text{ g cm}^{-3}$	$2,059 \text{ g cm}^{-3}$	$1,696 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$1,997 \text{ mm}^{-1}$	$2,096 \text{ mm}^{-1}$	$2,228 \text{ mm}^{-1}$	$1,821 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	7872	468	880	444
Kristallabmessungen / mm	$0,39 \times 0,27 \times 0,18$	$0,44 \times 0,30 \times 0,25$	$0,48 \times 0,18 \times 0,17$	$0,28 \times 0,15 \times 0,12$
Diffraktometer	Bruker AXS SMART mit APEX Flächenzähler			
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)			
Scan-Bereich (θ)	$1,35^\circ$ bis $28,08^\circ$	$1,67^\circ$ bis $27,48^\circ$	$1,43^\circ$ bis $27,88^\circ$	$1,74^\circ$ bis $28,21^\circ$
Indexbereich	$-27 \leq h \leq 29$, $-29 \leq k \leq 28$, $-38 \leq l \leq 38$	$-9 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 11$, $-17 \leq l \leq 16$	$-9 \leq h \leq 9$, $-18 \leq k \leq 18$, $-18 \leq l \leq 19$	$-9 \leq h \leq 9$, $-13 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	63471	6764	13120	35079
Unabhängige Reflexe	16224 [$R_{\text{int}} = 0,0324$]	3603 [$R_{\text{int}} = 0,0217$]	7032 [$R_{\text{int}} = 0,0243$]	4295 [$R_{\text{int}} = 0,0352$]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch			
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F^2			
Reflexe / „restraints“ / Parameter	16224 / 0 / 1009	3603 / 0 / 235	7032 / 0 / 433	4163 / 0 / 236
R mit [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	$R_1 = 0,0301$, $wR_2 = 0,0672$	$R_1 = 0,0276$, $wR_2 = 0,0667$	$R_1 = 0,0322$, $wR_2 = 0,0704$	$R_1 = 0,0176$, $wR_2 = 0,0468$
Restelektronendichte max./min.	$0,63 \text{ u. } -0,56 \text{ e \AA}^{-3}$	$0,95 \text{ u. } -0,72 \text{ e \AA}^{-3}$	$0,89 \text{ u. } -0,51 \text{ e \AA}^{-3}$	$0,70 \text{ u. } -0,65 \text{ e \AA}^{-3}$
verwendete Programme ^[138, 139]	SMART, SAINT, SADABS, SHELXTL			

Tabelle 18 Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3] \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$, $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$.

Verbindung	$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3] \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{PF}_6]$
Empirische Formel	$\text{C}_{13,50}\text{H}_6\text{ClF}_8\text{IO}_3\text{S}$	$\text{C}_{24}\text{F}_{26}\text{I}_2\text{Si}$	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{F}_{11}\text{IP}$
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> 1
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 9,6091(13) Å, <i>α</i> = 103,727(3)° <i>b</i> = 12,1394(16) Å, <i>β</i> = 106,021(2)° <i>c</i> = 16,454(2) Å, <i>γ</i> = 97,963(3)°	<i>a</i> = 12,9389(15) Å <i>b</i> = 21,791(3) Å, <i>β</i> = 92,007(2)° <i>c</i> = 20,480(2) Å	<i>a</i> = 8,2220(5) Å, <i>α</i> = 88,063(2)° <i>b</i> = 12,6570(8) Å, <i>β</i> = 82,494(1)° <i>c</i> = 14,9776(10) Å, <i>γ</i> = 84,338(2)°
Messtemperatur	120(2) K	120(2) K	120(2) K
Z	4	8	4
Dichte (berechnet)	2,137 g/cm ³	2,450 g/cm ³	2,229 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	2,198 mm ⁻¹	2,410 mm ⁻¹	2,302 mm ⁻¹
F(000)	1076	3984	976
Kristallabmessungen / mm	0,36 x 0,23 x 0,20	0,21 x 0,20 x 0,08	0,33 x 0,30 x 0,28
Diffraktometer		Bruker AXS SMART mit APEX Flächenzähler	
Strahlung		MoK _α (λ = 0,71073 Å)	
Scan-Bereich (Θ)	1,35 bis 27,88°	1,36 bis 28,08°	1,62 bis 28,08°
Index Bereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 21	-17 ≤ h ≤ 17, -28 ≤ k ≤ 28, -27 ≤ l ≤ 27	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	15549	53804	15563
Unabhängige Reflexe	8276 [<i>R</i> _{int}] = 0,0411]	14036 [<i>R</i> _{int}] = 0,1537]	12447 [<i>R</i> _{int}] = 0,0328]
Absorptionskorrektur		Semi-empirisch	
Methode der Strukturverfeinerung		Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F ²	
Reflexe / „restraints“ / Parameter	8276 / 0 / 496	14036 / 0 / 955	12447 / 3 / 901
R mit [<i>I</i> > 2 sigma(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0375, <i>wR</i> ₂ = 0,0917	<i>R</i> ₁ = 0,0620, <i>wR</i> ₂ = 0,0993	<i>R</i> ₁ = 0,0496, <i>wR</i> ₂ = 0,1066
Restelektrendichte max./min.	1,786 u. -1,036 eÅ ⁻³	0,99 u. -0,60 eÅ ⁻³	1,05 u. -0,86 eÅ ⁻³
verwendete Programme ^[139]	SMART, SAINT, SADABS, SHELXTL		

7.3 Geometrische Parameter und Partialladungen (NBO) bei $C_6F_5(CN)I^{III}$ -Verbindungen und verwandten I^{III} -Verbindungen

Tabelle 19 Geometrische Parameter und Partialladungen (NBO) von $C_6F_5(CN)I^{III}$ -Verbindungen und verwandten I^{III} -Verbindungen.

Verbindung	C_6F_5-I	$I-CN$	$\angle C(C_6F_5)-I-CN$	NBO (I)	NBO (C^1 , C_6F_5)	NBO (C, CN)	NBO (C_6F_5)	NBO (CN)
$C_6F_5I(CN)_2$	2,095	2,223	83,51	1,312	-0,395	-0,194	-0,177	-0,567
$C_6F_5I(CN)F^a)$	2,090	2,141	86,01 ^{b)}	1,474	-0,398	-0,177	-0,203	-0,515
$C_6F_5I(CN)Cl$	2,095	2,127	87,01 ^{c)}	1,275	-0,394	-0,146	-0,171	-0,461
$[C_6F_5(CN)I]^+$	2,100	1,997	97,11	1,299	-0,432	-0,100	-0,064	-0,234
$[C_6F_5(CN)I][BF_4]^{d, e)}$	2,093	2,033	93,19	1,388	-0,411	-0,117	-0,097	-0,354
	C_6F_5-I	$I-X$	$\angle C(C_6F_5)-I-X$			NBO (X)		NBO (X)
$C_6F_5IF_2^f)$	2,079	2,003 ^{f)}	83,21 ^{f)}	1,673	-0,428	-0,719 ^{f)}	-0,235	-0,719 ^{f)}
$[(C_6F_5)_2I]^+^f)$	2,100	2,100 ^{g)}	97,84 ^{g)}	1,229	-0,432	-0,432 ^{g)}	-0,615	-0,615 ^{g)}
$[(C_6F_5)_2I][BF_4]^{f, i)}$	2,090	2,110 ^{h)}	94,43 ^{h)}	1,351	-0,423	-0,467 ^{h)}	-0,129	-0,269 ^{h)}
$C_6F_5I^f)$	2,098	-	-	0,321	-0,387	-	-0,321	-

^{a)} I-F 2,052; NBO (F, $F-I-CN$) -0,757. ^{b)} $\angle C(C_6F_5)-I-F$ 79,84°. ^{c)} $\angle C(C_6F_5)-I-Cl$ 82,48°. ^{d)} Das Ionenpaar mit dem $I-F$ -Kation-Anion-Kontakt *trans*-ständig zur CN-Gruppe besitzt eine geringere HF-Energie (9,965 kcal/mol) als das Isomer mit dem Kontakt *trans*-ständig zur C_6F_5 -Gruppe. ^{e)} $[BF_4]^-$ -Anion: B-F Abstände: ($I-F-B$) 1,520; ($F-BF_3$) 1,373 bis 1,416; NBO Partialladungen: (F, $I-F-B$) -0,683; ($F-BF_3$) -0,587 bis -0,628; ($[BF_4]^-$) -0,937. ^{f)} X = F, ^{g)} X = C_6F_5 , ^{h)} X = C_6F_5 *trans*-ständig zum Fluorkontakt mit dem $[BF_4]^-$ -Anion.

7.4 Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Å	Angström	l	Länge
äq	äquatorial	L	Liter
Ar	Aryl (in Formeln)	Lit.	Literaturstelle
	Argon (als Schutzgas)	m	Multiplett
a.u.	atomare Einheiten	<i>m</i> -F	<i>meta</i> -Fluoratom
ax	axial	mg	Milligramm
br	breites Singulett	MHz	Megahertz
bzw.	beziehungsweise	min	Minute
<i>ca.</i>	circa	mL	Milliliter
°C	Grad Celsius	mm	Millimeter
d	Dublett	mmol	Millimol
Δ	Differenz	MO	Molekülorbital
Δ _{v1/2}	Halbwertsbreite	mW	Milliwatt
δ	chemische Verschiebung	NMR	Kernmagnetische Resonanz
dez	Dezett	<i>o</i> -F	<i>ortho</i> -Fluoratom
DSC	Differenzkalorimetrie	<i>p</i> -F	<i>para</i> -Fluoratom
F ²	Strukturfaktor zum Quadrat	ppm	parts per million
Fa.	Firma	ppmV	Volumen-ppm
FEP	Perfluorethylenperfluorpropylen-Kopolymer	PFA	Poly(perfluoralkoxytrifluorethylen)
g	Gramm	PP	Polypropylen
Gl.	Gleichung	PTFE	Polytetrafluorethylen
h	Stunde	q	Quartett
hPa	Hekto-Pascal	quin	Quintett
Hz	Hertz	R(-Wert)	Zuverlässigkeitsfaktor
i. Allg.	im Allgemeinen	Ra	Raman
<i>J</i>	Kopplungskonstante	rel.	relativ
K	Kelvin	Ø _a	Außendurchmesser
k.A.	keine Angabe	Ø _i	Innendurchmesser

s	Sekunde
	Singulett (bei NMR-Daten)
Sdp.	Siedepunkt
sep	Septett
Smp.	Schmelzpunkt
SR	Signal-Referenz
t	Triplett
T	Temperatur
u.	und
ü	überlagernde Signale
u.a.	unter anderem
Vol.	Volumen
wR	gewogener R-Wert
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
z.B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzungspunkt

7.5 Curriculum Vitae

Name:	Markus Egon Hirschberg	
Geburtstag:	04.07.1979	
Geburtsort:	Duisburg	
Familienstand:	verheiratet	
Nationalität:	deutsch	
Schulbildung:	08.09.1986 - 13.06.1990 Gemeinschaftsgrundschule Im Reimel, Duisburg 02.08.1990 - 11.06.1999 Reinhard-und-Max-Mannesmann-Gymnasium, Duisburg	
Schulabschluss:	Allgemeine Hochschulreife	
Wehrersatzdienst:	01.07.1999 - 30.06.2000 Zivildienst im Altenheim (Pflege- u. Sozialdienst)	
Studium:	10/2000 - 12/2002 Grundstudium Chemie an der Gerhard-Mercator-Universität-GH Duisburg 01/2003 - 02/2005 Hauptstudium Chemie an der Universität Duisburg-Essen 01.05.2005 - 28.09.2005 Diplomarbeit (DII), Thema: Studie zur Fluor-Cyan-Substitution an $C_6F_5IF_2$: Markiert $C_6F_5I(CN)F$ den Übergang zwischen λ^3 - Iodanen-10 und λ^2 -Iodanen-8 ?	
Studienabschluss:	28.09.2005 Diplom-Chemiker (Regelstudienzeit), Abschlussnote: 1,1	
Promotion:	seit 01/2006 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Frohn, Thema: „Fluoraryl- λ^3 -Iodane Ar_fIX_2 (X = F, CN), deren N-Basenaddukte und Iodoniumderivate“	
Anstellungen:	03.07.2000 - 29.09.2000 Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH	

03.01.2005 - 31.12.2005
studentische Hilfskraft im Fachgebiet
Anorganische Chemie an der
Universität Duisburg-Essen

seit 01/2006
wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet
Anorganische Chemie an der Universität
Duisburg-Essen

seit 03/2007
Mitarbeiter in einem Forschungskoope-
rationsprojekt mit der Firma Merck KGaA

Konferenzbeiträge:

1. H.-J. Frohn, M. Hirschberg, C. Steinberg, A. Wenda, "The substitution of iodine-bonded fluorine in hypervalent fluoroorganoiodine(III and V) fluorides by organic groups: a suitable approach to iodonium(III and V) salts", 2nd International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry, Thessaloniki, 1 - 2. Juni, **2006**.
2. M. Hirschberg, H.-J. Frohn, "Fluoro-Cyano Substitution in Fluorophenyliodine(III) difluorides", 18th International Symposium on Fluorine Chemistry, Bremen, 30. Juli - 4. August, **2006**.
3. H.-J. Frohn, A. Abo-Amer, V. Badin, M. Hirschberg, C. Steinberg, A. Wenda, "From hypervalent xenon difluoride and iodine(III and V) fluorides to onium salts: Recent developments in fluoroorgano xenon(II) and iodine(III and V) chemistry." 231st ACS Nat. Meeting, Atlanta, 26. - 30. März, **2006**.
4. M. Hirschberg, H.-J. Frohn, "Die Substitution hypervalent gebundener Fluoratome in Fluororganoioddifluoriden R^1IF_2 mit Lewis-sauren Organogruppenüberträgerreagenzien R^2AX_{n-1} ", 12. Deutscher Fluortag, Schmitten, 4. - 6. September, **2006**.
5. H.-J. Frohn, M. Hirschberg, U. Flörke, " $C_6F_5IF_2$ N-Base Adducts", XVth European Symposium on Fluorine Chemistry, Prag, 15. - 20. Juli, **2007**.
6. H.-J. Frohn, V.V. Bardin, M. Becher, V. Bilir, U. Flörke, M. Hirschberg, D. Jansen, "Fluororgano Xenon(II), Iodine(III), and Bromine(III) Compounds: Common and

Distinctive Features”, XVth European Symposium on Fluorine Chemistry, Prag, 15. - 20. Juli, **2007**.

7. H.-J. Frohn, V.V. Bardin, V. Bilir, M. Hirschberg, A. Wenda, “Fluoroorgano onium salts of xenon(II) and iodine(V)”, Abstracts of Papers, 234th ACS National Meeting, Boston, 19. - 23. August, **2007**.
8. M.E. Hirschberg, H.-J. Frohn, N. Ignat’ev, “Ein neuer Syntheseweg für *N,N*-Bis(trifluormethyl)aniline”, 1. Merck - Doktoranden/PostDoc-Seminar Ionic Liquids, Darmstadt, 3. September, **2008**.
9. M. Hirschberg, H.-J. Frohn, R. Boese, D. Bläser, “Mono- and perfluoroorgano iodine(III) dicyanides”, 2nd EUChems Chemistry Congress, Turin, 16. - 20. September, **2008**. (Teilnahme finanziert durch ein Stipendium der GDCh und der Karl-Ziegler-Stiftung)
10. M. Hirschberg, H.-J. Frohn, “Synthese, Struktur und Reaktivität von Mono- und perfluorphenyliod(III)dicyaniden”, 13. Deutscher Fluortag, Schmitten, 29. September - 1. Oktober, **2008**.

Publikationen:

1. H.-J. Frohn, M.E. Hirschberg, A. Wenda, V.V. Bardin, „Polyvalent perfluoroorgano- and selected polyfluoroorganohalogen(III and V) compounds”, *J. Fluorine Chem.* **2008**, 129(6), 459-473. (Review)
2. H.-J. Frohn, M.E. Hirschberg, R. Boese, D. Bläser, U. Flörke, “Mono- and Perfluoroaryliodine(III) Cyano Compounds: Synthesis, Reactivity, and Structure”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2539-2550.
3. H.-J. Frohn, M.E. Hirschberg, U. Westphal, U. Flörke, R. Boese, D. Bläser, “First Isolation and Structural Characterization of N-base Adducts of Mono- and Perfluoroaryliodine(III) Compounds, Ar_fIX₂ (X = F, CN)”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2249-2257.

